ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

124939

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG
W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN
T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

VIERUNDVIERZIGSTER BAND

MIT 79 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1903

Inhalt des vierundvierzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 9. Juni 1908.

Seite

Josiah Willard Gibbs 1

Sv. Arrhenius u. *Th. Madsen*, Anwendung der physikalischen Chemie auf das Studium der Toxine und Antitoxine. (Mit 6 Figuren im Text.) . . . 7

D. Strömholm, Quecksilberchlorid und Wasser 63

W. Ramsay, Ein Versuch, die relativen Mengen von Krypton und Xenon in der atmosphärischen Luft zu bestimmen 74

R. Ruer, Über die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen. (Mit 3 Figuren im Text.) 81

Referate.

Aloy, S., Über eine Methode der Bestimmung des Atomgewichts des Urans 120

Bailhache, Über ein neues kristallinisches Molybdänsulfat 119

Baud, L., Thermische Studien der Aluminiumchlorid-Ammoniakverbindungen 120

Derselbe, Dissociation und thermische Untersuchung des $Al_2Cl_6.18NH_3$ 121

Becquerel, H., Über die sekundäre Radioaktivität der Metalle 117

Benoist, A., Gesetze der Durchlässigkeit der Stoffe für X-Strahlen 117

Berthelot, Über den anfänglichen Verlauf der chemischen Reaktion. Allotrope Zustände des Silbers 116

Derselbe, Studien über die Verbindungen des Silbers mit Quecksilber 116

Derselbe, Beobachtungen über die Auflösung von festen Metallen in Quecksilber oder allgemeiner in andern geschmolzenen Metallen 116

Derselbe, Über die elektrochemischen Beziehungen der allotropen Zustände der Metalle, insbesondere des Silbers 122

Browne, A. W., Synthetische Analyse im ternären System 115

Chabrié, C., u. E. Rengade, Beitrag zum Studium des Indiums 119

Derselbe, Über einige Verbindungen des Cäsiums 121

Colson, A., Über gewisse Bedingungen der Umkehrbarkeit 118

Guinchant, Kompressibilität der Lösungen 119

Hébert, A., u. G. Reynaud, Über die spezifische Absorption der X-Strahlen durch Metallsalze 118

Heyl, P. R., Kristallisation aus einem stromführenden Elektrolyt 114

Lebeau, P., Über ein neues Kobaltsilicid 120

Derselbe, Über die Bestandteile des käuflichen Ferrosiliciums 121

Mills, J. E., Molekulare Anziehung 114

Moissan, H., u. P. Lebeau, Über eine gasförmige Verbindung, Sulfurylfluorid, SO_2F_2 . . 117

Derselbe, Über die Darstellung und die Eigenschaften des Sulfammoniums 119

Péchard, E., Über die Reduktion von Molybdoschwefelsäure durch Alkohol 121

Ponsot, A., Spezifische Wärme eines im chemischen Gleichgewichte befindlichen Gasgemisches 122

Saurel, P., Über die Stabilität des Gleichgewichtes von univarianten Systemen 115

Derselbe, Über die Fundamentalgleichungen des mehrfachen Punktes 115

Seite

Saurel, P., Über den dreifachen Punkt 115
Derselbe, Über ein Theorem von Tammann 115
Derselbe, Über indifferente Punkte 115
Derselbe, Die Verschiebung des Gleichgewichtes 115
Derselbe, Kritischer Zustand eines einkomponenten Systems 116
Derselbe, Kritischer Zustand eines binären Systems 116
Tarible, Einwirkung von Borbromid auf die Jodverbindungen des Phosphors und die Halogenverbindungen des Arsens und Antimons 116
Trowbridge, J., Die Spektren der Gase bei hohen Temperaturen 114
Urbain, V., Über das Verschwinden des Methans aus der Atmosphäre 117
Vollée, C., Über die Einwirkung von Säuren auf die Erdalkalikarbonate in Gegenwart von Alkohol 121

Bücherschau.

Arnold, C., Abriss der allgemeinen oder physikalischen Chemie 125
Baur, E., Chemische Kosmographie 127
Biscan, W., Was ist Elektrizität? 124
Duhem, M. P., Les théories électriques de Clerk Maxwell 124
Henri, V., Lois générales de l'Action des Diastases 128
Küster, F. W., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. 3. Aufl. 125
Perrin, J., Traité de Chimie Physique 126
Pfeffer, W., Pflanzenphysiologie. 2. Aufl., II., 1. 122
Stark, J., Die Elektrizität in Gasen 123

Heft 2.

Ausgegeben am 23. Juni 1903.

H. Freundlich, Über das Ausfällen kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte. (Mit 2 Figuren im Text.) 129
E. Beckmann, Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrössen. VII. (Mit 15 Figuren im Text.) 161
F. Kohlrausch, Über gesättigte wässrige Lösungen schwerlöslicher Salze. I. Teil: Die elektrischen Leitvermögen; zum Teil mit den Herren F. Rose und F. Dolezalek beobachtet. (Mit 3 Figuren im Text.) . 197

Bücherschau.

Cohen, E., Physical Chemistry for Physicians and Biologists 255
David, L., Ratgeber für Anfänger im Photographieren. 21.—23. Aufl. 255
Helmholtz, H. von, Vorlesungen über theoretische Physik. Band VI. 253
Holleman, A. F., A Text-Book of Organic Chemistry 255
Königsberger, L., Hermann von Helmholtz. Band II u. III 250
Langbein, G., Handbuch der elektrolytischen (galvanischen) Metallniederschläge. 5. Aufl. . 252
Lommel, E. von, Lehrbuch der Experimentalphysik. 8. u. 9. neubearb. Aufl. 252
Miethe, A., Grundzüge der Photographie. 3. Aufl. 255
Photographische Bibliothek. No. 10. Der Gummidruck von J. Gädicke. 2. Aufl. — Die Trockenplatte von Lüppo-Cramer. — No. 18. Lehrbuch der Mikrophotographie von C. Kaiserling 254
Richter, V. von, Chemie der Kohlenstoffverbindungen. 10. Aufl. Neu bearbeitet von L. Anschütz u. G. Schröter. I. Band 253
Righi, A., u. B. Dessau, Die Telegraphie ohne Draht 251
Roloff, M., Genügt die chemische Analyse als Grundlage für die therapeutische Beurteilung der Mineralwässer? 251
Weinstein, B., Thermodynamik und Kinetik der Körper. II. Band 255
Winkelmann, A., Handbuch der Physik. 2. Aufl. IV. Band, erste Hälfte 254

Seite

Heft 3.

Ausgegeben am 7. Juli 1903.

G. Senter, Das Wasserstoffsuperoxyd-zersetzende Enzym des Blutes. I. . . 257
J. Scobai, Über die Zersetzung des Kaliumchlorats nebst einigen Beobachtungen über die Zersetzung des Natriumchlorats und des Natriumperchlorats 319
W. Ramsay u. *B. D. Steele*, Die Dampfdichten einiger Kohlenstoffverbindungen; ein Versuch, ihr genaues Molekulargewicht zu bestimmen. (Mit 8 Figuren im Text.) 348

Referate.

Amerio, A., Über die Lehmannschen flüssigen Kristalle 379
Billows, E., Kristallographische Untersuchungen über Diphenylselenidbromid und Diphenyltelluridbromid 381
Derselbe, Über einen bemerkenswerten Fall von morphologischem und physikalischem Isomorphismus zwischen Acenaphten und Acenaphtylen 382
Bruni, G., Über die Eigenschaften des Stickstoffperoxyds als Lösungsmittel 381
Carrara, G., u. A. Coppadoro, Über die Schmelzpunkte und das Verhalten einiger organischer Substanzen bei sehr niedrigen Temperaturen 379
Pellini, G., Untersuchungen über das Brechungsvermögen der Hydroderivate von cyklischen Ketten 381

Bücherschau.

Grauer, K., Die Preisbewegung der Chemikalien seit dem Jahre 1861 382
Hantzsch, A., Die Diazoverbindungen 382
Koppel, J., Die Chemie des Thoriums 384
Neumeister, R., Betrachtungen über das Wesen der Lebenserscheinungen 384
Partheil, A., Kurzgefasstes Lehrbuch der Chemie. Anorg. Teil, 2. Abtlg.: Metalle . . . 384
Pettenkofer, M. von, Über Ölfarbe und Konservierung der Gemäldegalerie durch das Regenerationsverfahren 384
Voigt, W., Thermodynamik. Erster Band 383

Heft 4.

Ausgegeben am 17. Juli 1903.

H. Kühl, Beiträge zur Kinetik des Kohlenoxydknallgases. (Mit 7 Figuren im Text.) 385
U. Grassi, Zur Theorie des Reststromes. (Mit 3 Figuren im Text.) . . . 460
E. Rimbach u. *Ph. Schneider*, Über die Wirkung anorganischer Verbindungen auf das Drehvermögen der Chinasäure 467
C. S. Hudson, Über die Multirotation des Milchzuckers 487
Scheye, Über die Ableitung des Intensitätsgesetzes der Energetik aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik 495
G. Helm, Antwort auf die vorstehende Abhandlung 498
P. Waentig, Über Druckwirkung auf phosphoreszierende Sulfide 499

Referate.

Bellucci, J., Über die Monochlorplatinsäure 504
Bruni, G., Neuere Untersuchungen über feste Lösungen 505
Derselbe u. M. Padoa, Über die Existenz von Racemkörpern in Lösung 501
Dieselben, Über die Bildung von Mischkristallen durch Sublimation 501

Seite

Carrara, G., u. M. G. Levi, Über die Temperaturkoeffizienten des elektrischen Leitvermögens von Lösungen in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Einfluss der Unterkühlung und des Dichtemaximums 502
Ciamician, G., Über die Entpolymerisierung einiger anorganischer Chloranhydride nach Prof. Oddo 503
Derselbe u. P. Silber, Chemische Lichtwirkungen. Vierte Mitteilung 504
Ciommox, G. Di, Über die elektrische Leitfähigkeit einiger isolierender Flüssigkeiten und ihrer Gemische 508
Coppadoro, A., Über die Affinitätsgrössen halogenierter Oxybenzoesäuren in Beziehung zu ihrer Konstitution 508
Enriques, P., Osmotische Untersuchungen über Infusorien und über die „Limnaea stagnalis" 509
Finzi, B., Über die Löslichkeit des Silberchlorids bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen . . 507
Giolitti, F., Über die Blei- und Kupferperjodate 503
Helbig, D., Über ein vermeintliches neues Oxyd des Stickstoffs. Vorläufige Mitteilung . . . 503
Miolati, A., u. G. Gialdini, Beiträge zur Kenntnis des Iridiums und seiner Verbindungen 504
Oddo, G., Ebullioskopie der flüchtigen Stoffe. Eine Antwort an Herrn Prof. Ciamician . . 503
Pappadà, N., Über die Existenz der kolloidalen Wolframsäure. Reaktion zwischen Salzsäure und Natriumwolframat 506
Pellini, G., u. D. Loi, Untersuchungen über das Brechungsvermögen heterocyklischer Verbindungen 507
Piaggesi, G., Über die Magnetisierung der Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen . 509
Sabbatani, L., Die biologische Rolle des Calciums. I. Teil. Die gegenseitige Einwirkung zwischen dreibasischem Natriumcitrat und Calciumion. II. Teil. Das Calcium in der Blutgerinnung 509
Ulpiani, C., u. O. Gasparini, Elektrosynthese in der Gruppe der Nitroderivate 507
Varali-Thevenet, A., Über Lösungswärme 509

Bücherschau.

Arrhenius, S. A., Lehrbuch der kosmischen Physik. 2 Teile 510
Aschan, O., Die Konstitution des Kampfers und seiner wichtigsten Derivate 511
Blanc, M. Le, Elettrochimica, tradotto da E. Rossi 512
Guareschi, J., Storia della chimica. — I. Amedeo Avogadro e la teoria molecolare; II. Faustino Malaguti e le sue opere 512
Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. 3. Aufl., spezieller Teil, vierter Abschnitt 510
Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. Supplement II 511

Heft 5.

Ausgegeben am 4. August 1903.

O. Hahn, Beiträge zur Thermodynamik des Wassergases. Das Gleichgewicht: $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$. (Mit 10 Figuren im Text.) 513
A. Schükarew, Untersuchungen über den Zustand gasförmig-flüssig. (Mit 3 Figuren im Text.) 548
Th. W. Richards, Die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen. (Mit 1 Figur im Text.) 563
A. Wogrinz, Über die Hydrolyse der Trisaccharide durch verdünnte Säuren 571
R. B. Denison, Beiträge zur direkten Messung von Überführungszahlen. (Mit 3 Figuren im Text.) 575
W. H. McLauchlan, Über den Einfluss von Salzen auf die Wasserlöslichkeit von Schwefelwasserstoff, Jod und Brom. (Mit 1 Figur im Text.) . 600

Referate.

Bellati, M., Über die beim Benetzen von Pulvern entwickelte Wärme. Erste Mitteilung 636
Derselbe u. L. Finazzi, Zweite Mitteilung 636
Bruni, G., Über den Unterschied zwischen Polymorphismus und chemischer Isomerie . . . 640
Campetti, A., Über die Polarisation des Magnesiums in alkalischen Lösungen 640

Seite

Francesconi, L., u. A. Milesi, Über die Bildung des Acetoxims 636
Gnesotto, T., Über die Anomalie des elektrischen Widerstandes der wässrigen Lösungen in der Nähe von 4° 635
Guglielmo, G., Über einige neue Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Körper in verdünnter Lösung 634
Magnanini, G., Über einige Gleichgewichte zwischen sauren Salzen und schwerlöslichen Salzen 636
Piccini, A., u. V. Fortini, Über die Thalliumsesquioxydalaune. Vorläufige Mitteilung . . 639
Derselbe u. L. Marino, Über einige Vanadinverbindungen von der Form VX_2 639
Pochettino, A., Über den Einfluss niedriger Temperaturen auf die Änderungen des elektrischen Widerstandes des Seleniums durch Belichtung 635
Derselbe, Über den Einfluss von elektrischen Ladungen auf die Verdampfungsgeschwindigkeit 635
Rabe, W. O., Über die Löslichkeit analoger Salze 634
Rossi, C., Über gesättigte Lösungen analoger Salze 634
Rossi, G. C. De, u. A. Sella, Über das elektrische Verhalten der Flammen in einem elektrostatischen Wechselfeld 638
Sella, A., Untersuchungen über induzierte Radioaktivität 637
Straneo, P., Bestimmung der elektrolytischen Diffusion, der Überführungszahlen und der Beweglichkeit der Ionen 640
Vicentini, G., Über eine wahrscheinliche Anomalie der Oberflächenspannung des Wassers in der Nähe von 4°. Vorläufige Mitteilung 636

Heft 6.

Ausgegeben am 18. August 1903.

R. Russ, Über Reaktionsbeschleunigungen und -hemmungen bei elektrischen Reduktionen und Oxydationen. (Mit 11 Figuren im Text.) 641
D. Strömholm, Über Molekularverbindungen von Jod 721
G. Preuner, Die Isotherme der Schwefeldissociation bei 448°. (Mit 3 Figuren im Text) 733

Referate.

Batschinski, A., Studien zur Kenntnis der Abhängigkeit der Viskosität der flüssigen Körper von der Temperatur und von ihrer chemischen Konstitution 759
Bremer, G. J. W., Brechungsindizes von Chlorcalciumlösungen 759
Bruni, G., u. W. Meyerhoffer, Über die heterogenen Gleichgewichte zwischen Mischkristallen isomorpher Salzhydrate 754
Carrara, G., Zur Theorie der elektrolytischen Dissociation in andern Lösungsmitteln als Wasser. III. Einfluss des Lösungsmittels auf die Überführungszahlen 754
Cohn, Th., Über die Methodik der klinischen Kryoskopie 758
Crismer, L., Über den Mechanismus der physikalischen Fällungen 756
Heyn, E., Kupfer und Sauerstoff 758
Krutwig, J., Neue Untersuchungen über die Chromgerbung 760
Marcacci, A., Über das Verhalten des Wasserstoffs und des Sauerstoffs in Gegenwart von Wasser, vorläufige Mitteilung 754
Mazzucchelli, A., Eine eigenartige Chromichloridkette. (Über das elektrochemische Gleichgewicht zwischen verschiedenen Oxydationsstufen) 756
Melville, J., Über die Vorgänge bei der Umwandlung von Kaliumhypochloritlösungen . . . 757
Pochettino, A., u. A. Sella, Über die elektrische Leitfähigkeit, welche die aus einem Wasserstrahlgebläse herausströmende Luft besitzt 754
Schiller, N., Einige thermodynamisch abzuleitende Beziehungen zwischen den Grössen, die den physikalischen Zustand einer Lösung charakterisieren 757
Tołłoczko, St., Kryoskopische Untersuchungen in anorganischen Lösungsmitteln 759
Zakrzewski, C., Über die durch Bewegung einer Flüssigkeit in einem versilberten Glasrohr hervorgerufene elektromotorische Kraft 759

Berichtigung zum Autoren-Register für Bd. 42, 729 (1902) 760

Josiah Willard Gibbs[1]).

Josiah Willard Gibbs war ein Sohn des ausgezeichneten Professors der Theologie gleichen Namens an der Yale-Universität (1822 bis 1861) und seiner Gattin Mary Anne, geb. van Cleve. Er wurde in New-Haven am 11. Februar 1839 geboren und starb daselbst am 28. April 1903. Seinen Elementarunterricht hatte er an der Hopkins Grammar School in New-Haven erhalten, in das College trat er am 24. Juli 1854 ein. Während seiner Studienzeit gewann er zahlreiche Preise, hauptsächlich für seine Leistungen im Lateinischen, dazwischen auch einen mathematischen.

Nach seiner Graduation beschäftigte er sich fünf Jahre lang in New-Haven mit mathematischen und andern Studien. Im Herbst 1863 wurde er Tutor am Yale-College und blieb in dieser Stellung bis zum August 1866, wo er nach Europa reiste.

Den Winter 1866/67 verbrachte er in Paris; den nächsten Winter und den folgenden Sommer in Berlin, wo er hauptsächlich Physik und daneben Mathematik studierte. Im Winter 1868/69 war er in Heidelberg, im folgenden Frühling in Frankreich. Im Juni 1869 kehrte er wieder nach New-Haven zurück. Im Juli 1871 wurde er zum Professor der mathematischen Physik an der Yale-Universität ernannt.

Die Forschungen, durch welche W. Gibbs am meisten bekannt geworden ist, sind seine thermodynamischen Arbeiten, und es gibt gegenwärtig kein Lehrbuch dieser Disziplin, in welchem sich nicht häufige Anwendungen seiner Ergebnisse finden. Niemand hat in diesem Gebiete eine grössere Originalität gezeigt und der Welt eine grössere Anzahl neuer Prinzipien gegeben. Seine Abhandlung über „Graphische Methoden in der Thermodynamik der Flüssigkeiten“ war sein erster Beitrag zur mechanischen Wärmetheorie und zeigte sein ungewöhnliches Vermögen der Verallgemeinerung. Seine zweite Abhandlung: „Eine Methode zur geometrischen Darstellung der thermodynamischen Eigenschaften der Stoffe mittels Flächen“, rief über die ganze Welt das allgemeine Interesse der Physiker hervor. Maxwell äusserte sich in seiner „Theorie der Wärme“ sehr anerkennend

[1]) Nach „Yale Alumni Weekly“ **12**, Nr. 31 (1903).

über diese Abhandlung: auch hat er ein Modell der thermodynamischen Fläche selbst konstruiert und Professor Gibbs geschenkt.

Die berühmte Abhandlung über das „Gleichgewicht heterogener Stoffe“ wurde in zwei Teilen 1876 und 1878 veröffentlicht: hier wurden die Prinzipien der Thermodynamik auf die Gleichgewichtszustände physikalischer wie chemischer Art angewendet. Dieses Forschungsgebiet ist inzwischen das der jungen und kraftvollen Disziplin der physikalischen Chemie geworden, welche in den letzten zwanzig Jahren sich als eine der fruchtbarsten Wissenschaften erwiesen hat und sich als eine der hoffnungsreichsten noch jetzt erweist. Als jene Abhandlung erschien, existierte die physikalische Chemie kaum als Wissenschaft, und man darf ohne Übertreibung behaupten, dass Professor Gibbs durch eine erstaunliche Betätigung von wissenschaftlicher Phantasie, verbunden mit logischer Kraft, den grössern Teil der heutigen physikalischen Chemie vorausgesagt hat. Solche Leistungen finden sich wenige, wenn überhaupt in der Geschichte der Wissenschaft. Die ältern experimentellen und theoretischen Entdeckungen in der physikalischen Chemie wurden ohne die Kenntnis von Professor Gibbs' Arbeiten gemacht; seitdem diese bekannt geworden sind, haben sie allen spätern Forschern als Karte und Wegweiser in dem Lande der physikalischen Chemie gedient. Die nachstehende Stelle aus der Vorrede der durch Prof. Ostwald in Leipzig herausgegebenen deutschen Übersetzung der Abhandlungen sind ein Ausdruck dieser Tatsache.

„Die Bedeutung der thermodynamischen Arbeiten von Willard Gibbs kann nicht besser gekennzeichnet werden, als durch die Tatsache, dass ein grosser Teil der Beziehungen, welche inzwischen auf dem Gebiete der chemischen wie physikalischen Gleichgewichtszustände von verschiedenen Forschern entdeckt worden sind, und welche zu einer so bemerkenswerten Entwicklung dieses Gebietes geführt haben, sich in diesen Arbeiten teils explicit, teils implicit wieder vorfindet..... Der Inhalt des Werkes ist noch heute von unmittelbarer Wichtigkeit, und das Interesse an demselben ist keineswegs ein bloss historisches. Denn von der fast unabsehbaren Fülle der Ergebnisse, die es enthält oder anbahnt, ist bisher nur ein geringer Anteil fruchtbar gemacht worden. Noch liegen ungehobene Schätze für den theoretischen, wie namentlich den experimentellen Forscher von grösster Mannigfaltigkeit und Bedeutung in den Kapiteln desselben zu Tage.“

Die ungewöhnliche Geisteskraft Gibbs' zeigt sich aber weiter darin, dass, nachdem er im Gebiete der Thermodynamik sich einen dauernden Ehrenplatz erworben hatte, er mit gleichem Erfolge seine Aufmerksam-

keit auf ein völlig verschiedenes Gebiet, das der reinen Mathematik zu richten vermochte. Hier interessierte er sich hauptsächlich für die Probleme der multiplen Algebra, deren Grundlage durch Grassmann, Peirce, Cayley, Sylvester und Hamilton gelegt worden sind. Aus allen diesen Quellen entnahm er Anregungen zu seiner eignen Schöpfung, der Vektoranalysis. Das in Amerika durch Sylvester geförderte Studium der allgemeinen Mathematik wurde im Gebiete der multiplen Algebra ausserordentlich belebt durch eine Rede, welche Willard Gibbs über diesen Gegenstand als Vizepräsident der Amerikanischen Association for the Advancement of Science 1886 gehalten hat. Insbesondere war seine Darstellung der abstrakten Methoden Grassmanns bemerkenswert durch ihre Einfachheit und Durchsichtigkeit. Seine vollkommene Beherrschung des von jenen Forschern beschafften Gedankenmaterials zeigt sich in der Einverleibung aller ihrer fundamentalen Gedanken in seine Vektoranalysis.

Gegen Ende des Jahres 1878 veröffentlichte er die Grundlagen dieser Lehre; bald folgten weitere Entwicklungen und alsdann ihre Anwendungen auf die Bahnberechnung von Planeten und Kometen, auf Maxwells elektromagnetische Theorie des Lichtes, die Kristallographie, die Störungsrechnung, die Theorie der Bivektoren und deren Anwendung auf die Darstellung der harmonischen Bewegungen. Aus diesen ersten Grundlagen entwickelte er dann bald überaus elegante und ergiebige Methoden, alle diese Gegenstände zu behandeln. In der Astronomie ersetzte er die ältern Verfahren der Bahnberechnung durch eine wirksamere und unmittelbarere, die einer ungemein weitreichenden Verallgemeinerung und einer sehr bedeutenden Genauigkeit fähig ist. Die Trennung des Wesentlichen vom Willkürlichen bleibt in der Rechnung immer evident, und die Leichtigkeit, mit welcher die Rechenarbeit ausgeführt werden kann, ist bewundernswürdig. Seine Methode nebst den erläuternden Beispielen ist ins Deutsche übersetzt und der letzten Ausgabe von Klinkerfuss' theoretischer Astronomie einverleibt worden.

Zwischen 1882 und 1889 veröffentlichte Gibbs vier Abhandlungen über die Maxwellsche elektromagnetische Theorie des Lichtes, welche dieser Theorie eine sicherere Grundlage gaben und einen grossen Einfluss auf die allgemeine Annahme dieser Theorie durch die Physiker hatten. Hier wurde zum ersten Male eine angemessene Erklärung der Farbenzerstreuung auf Grundlage der elektromagnetischen Theorie gegeben, die völlig unabhängig von irgend einer besondern Hypothese war. Gibbs zeigte dabei, dass gemäss dieser Theorie die Lichtbrechung in kristallisierten Körpern der Fresnelschen Konstruktion gemäss erfolgen muss, auch wenn die Rechnung zu einem höhern Masse der An-

näherung geführt wird, als bisher jemals versucht worden war. Dies Ergebnis ist später durch Messungen von ungewöhnlicher Genauigkeit bestätigt worden. Seine spätern Veröffentlichungen legten mit bemerkenswerter Klarheit das Verhältnis dieser Theorie des Lichtes zu den ältern Theorien dar.

Sein letztes Werk, die „Elemente der statistischen Mechanik", die in den Festschriften zur Zweijahrhundertfeier der Yale-Universität veröffentlicht worden sind, ist eine meisterhafte Darlegung der Methoden, welche bei der Untersuchung dynamischer Systeme mit einer sehr grossen Anzahl von Freiheiten zu befolgen sind. Die hauptsächliche Anwendung derartiger Untersuchungen war bisher die Zurückführung der Thermodynamik auf Mechanik. Auch dies Werk zeigt die Anwendung der Prinzipien für diesen Zweck auf, aber es öffnet, was von sehr viel grösserer Wichtigkeit ist, der mathematischen Physik ein neues Gebiet von wunderbarem Hoffnungsreichtum.

Kurz vor seinem Tode hat er beabsichtigt, zum Zwecke einer Gesamtausgabe seiner thermodynamischen Studien, Ergänzungen zum „Gleichgewicht heterogener Stoffe" zu schreiben, doch dürfte sich nichts so weit durchgearbeitet vorfinden, dass es veröffentlicht werden könnte.

Das wesentlichste Kennzeichen aller Arbeiten, die Gibbs veröffentlicht hat, ist die Reduktion der Hypothesen auf eine möglichst geringe Anzahl; hierin schliessen sich seine Werke denen der griechischen Geometer und Newtons Prinzipien an. Diese Eigenschaft erscheint denn auch als die beste Sicherung für die Dauer seiner Arbeit. Die künftige Forschung mag Einzelheiten hinzufügen, doch ist es ebenso unwahrscheinlich, dass sie sein Werk verdrängen wird, wie dies für die genannten klassischen Werke unwahrscheinlich ist. Seine Genialität zeigte sich in seiner Fähigkeit, bei allen seinen Arbeiten gerade solche Ideen als Ausgangspunkte zu benutzen, welche die sicherste und fruchtbarste Entwicklung gestatteten.

Was seine Lehrtätigkeit anlangt, so wirkte er durch seine Originalität und sein ausserordentliches Veranschaulichungsvermögen ungemein anregend auf ältere Studenten. Die Mannigfaltigkeit seiner Gesichtspunkte einem gegebenen Objekt gegenüber, und die Schnelligkeit seiner Schlussfolgerungen machte den grössten Eindruck auf alle, die mit ihm in Berührung kamen.

1877 begründete er den Yale Mathematical Club, dem er seitdem alle seine Forschungen zuerst mitteilte, und dessen Mitglieder hierdurch den Vorzug hatten, die Entwicklung seines Geistes und seiner Arbeiten anschaulich vor Augen zu haben. Im Januar dieses Jahres hielt er

zum zwanzigjährigen Jubiläum dieses Clubs eine Rede „Über Werte", in welcher er seine Anschauungen über das Ideal des wissenschaftlichen Forschers entwickelte.

Ausser seinen wissenschaftlichen Pflichten und Forschungen hat er während zweiundzwanzig Jahren sich an der Verwaltung der Hopkins Grammar School beteiligt. Seine Tätigkeit war hier durch die gleichen Eigenschaften gekennzeichnet, die er überall entfaltete: die äusserste Gewissenhaftigkeit und Hingabe an die übernommene Pflicht. Er war für alle, die ihn kannten, das Ideal des Gelehrten. Die Regelmässigkeit und Ausdauer, mit der er seine Studien verfolgte, sein ausserordentlich bescheidenes und anspruchsloses Auftreten, die herzliche Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit allen gegenüber, die seinen Rat sich erbaten, seine selbstlose Natur und die absolute Reinheit seines Lebens und seiner Handlungen haben seine ganze Laufbahn gekennzeichnet.

Die Universität wird ihm ein warmes Gedenken bewahren, nicht nur wegen seiner Leistungen, die die glänzendsten Sterne ihres Ruhmes sind, sondern auch wegen seines Beispiels, durch das er einen ununterbrochenen segensreichen Einfluss auf seine Kollegen und Schüler ausübte. Die, welche das Glück seiner Freundschaft und seines Vertrauens besassen, haben einen ihrer treuesten und edelsten Freunde verloren. —

Der Präsident der Yale-Universität, Arthur T. Hardley, hat den Dahingeschiedenen mit den folgenden Worten gekennzeichnet: Gibbs war einer der sehr wenigen Amerikaner, welche Entdeckungen ersten Ranges in den theoretischen Wissenschaften gemacht haben. Derartige Entdeckungen rufen hierzulande weniger Aufmerksamkeit hervor, als solche in den angewendeten Wissenschaften, aber sie bringen dem, der sie gemacht hat, verdienterweise einen höhern Rang unter den Fachgenossen und einen weitern Ruf auswärts. In diesen Hinsichten war vielleicht Gibbs von allen lebenden Amerikanern der Höchststehende.

Wohl das wesentlichste Kennzeichen seiner wissenschaftlichen Arbeit war ihre Unmittelbarkeit. Die Gegenstände, welche er behandelte, waren so schwierig, dass es für den Aussenstehenden nicht leicht ist, die Einfachheit zu ermessen, mit der er sie handhabte. Er traf immer das Wesen der Sache. Seine Behandlung der Vektoranalysis liefert ein markantes Beispiel hierfür. Während Hamilton und auch Tait versucht hatten, metaphysische Gründe dafür zu geben, warum eine gewisse Funktion als ein Produkt aufzufassen sei, so begnügte sich Gibbs zu sagen: es erweist sich als angemessen, sie ein Produkt zu nennen. Dies war alles, was nötig war. Und diese einfache Weise, gerade zu sehen, wo andere durch ihre vorgefassten Meinungen ge-

zwungen waren, auf Umwegen zu sehen, ist charakteristisch für diesen Mann und sein Werk von Anfang bis zu Ende. —

Nachstehend findet sich ein Verzeichnis der hauptsächlichsten Arbeiten von J. Willard Gibbs.

1873. Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids: Trans. Conn. Acad. **2**, 309—342.

A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces: Trans. Conn. Acad. **2**, 382—404.

1875—1878. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances: Trans. Conn. Acad. **3**, 108—248. 343—524. Abstract: Amer. Journ. Science (3) **16**, 442—458.

(A German translation of the three preceeding papers by Professor Ostwald has been published unter the title: Thermodynamische Studien. Leipzig 1892).

1879. On the Fundamental Formulae of Dynamics: Amer. Journ. Math. **2**, 49—64.

On the Vapor-densities of Peroxide of Nitrogen, Formic Acid. Acetic Acid. and Perchloride of Phosphorus: Amer. Journ. Sc. (3) **18**, 277—293. 371—387.

1881 and 1884. Elements of Vector Analysis arranged for the use of Students in Physics. New-Haven, 8°, 1—36 in 1881 and 37—83 in 1884.

1882—1883. Notes on the Electromagnetic Theory of Light. I. On Double Refraction and the Dispersion of Colors in Perfectly Transparent Media: Amer. Journ. Sc. (3) **23**, 262—275. II. On Double Refraction in Perfectly Transparent Media which exhibit the phenomena of circular polarization: **23**, 460—476: III. On the General Equations of Mono-Chromatic Light in Media of every degree of transparency: **25**, 107—118.

1886. On Multiple Algebra. (Vice President's address before the section of Mathematics and Astronomy of the American Association for the Advancement of Science): Proc. Amer. Ass. Adv. Sc. **33**, 37—66.

1887 and 1889. Electro-chemical Thermodynamics. (Letters to the Secretary of the Electrolysis Committee of the British Association): Rept., Brit. Ass. Adv. Sc. 1886, 388—389 and 1888, 343—346.

1888. A Comparison of the Elastic and the Electrical Theories of Light, with respect to the law of double refraction and the dispersion of colors: Amer. Journ. Sc. (3) **35**, 467—475.

1889. A Comparison of the Electrical Theory of Light, with Sir William Thomson's Theory of a Quasi-Labile Ether: Amer. Journ. Sc. **37**, 129—144. Reprint, Phil. Mag. (5) **27**, 238—253.

On the Determination of the Elliptic Orbits from Three Complete Observations. Mem. Nat. Acad. Sc. **4**, 79—104.

Rudolf Julius Emanuel Clausius: Proc. Amer. Acad., new series, **16**, 458—465.

1891. On the Role of Quaternions in the Algebra of Vectors: Nature **43**, 511—514.

Quaternions and the Ausdehnungslehre; Nature **44**, 79—82.

1893. Quaternions and Vector Analysis: Nature **48**, 364—367.

1897. Hubert Anson Newton: Amer Journ. Sc. (4) **3**, 359—378.

1901. Vector Analysis, founded on Professor Gibbs's lectures, by E. B. Wilson: Yale Bicentennial Series, C. Scribner's Sons.

1902. Elementary Principles of Statistical Mechanics: Yale Bicentennial Publications. C. Scribner's Sons.

Anwendung der physikalischen Chemie auf das Studium der Toxine und Antitoxine.

Von

Svante Arrhenius und **Thorvald Madsen**[1]).

(Mit 6 Figuren im Text.)

Inhalt:

Einleitung. — Versuchsmethoden. — Versuche mit wechselnden Mengen der wirksamen Körper. — Wirkung verschiedener Basen. — Reaktionsgeschwindigkeit der Hämolyse. — Wirkung von Salzen. — Wirkung von Eiweisskörpern. — Übersicht über die Wirkung von Neutralkörpern. — Wirkung von Antitoxin auf Toxin. — Wirkung von Borsäure auf die Hämolyse durch Ammoniak. — Folgerungen bezüglich der Antitoxinwirkung. — Wärmeentwicklung bei der Verbindung zwischen Toxin und Antitoxin. — Wirkung von alten Toxinlösungen. — Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verbindung von Toxin mit Antitoxin.

Einleitung.

Die moderne Lösungstheorie hat von Anfang an in innigem Zusammenhange mit der Physiologie gestanden; die Untersuchungen von Pfeffer und de Vries über die Plasmolyse bilden einen der Ausgangspunkte für die theoretischen Betrachtungen von van't Hoff. Seitdem hat man mehrfach die physikalische Chemie auf physiologische Erscheinungen angewandt. Es genügt, in dieser Beziehung auf die Bücher von Cohen, Koeppe, Hamburger und Höber hinzuweisen, die eine umfassende Zusammenstellung der Untersuchungen auf diesem Arbeitsgebiete geben.

Bisher ist es nicht möglich gewesen, die Methoden der physikalischen Chemie in die Immunitätstheorie einzuführen. Dies ist hauptsächlich auf den Umstand zurückzuführen, dass bis vor kurzem überwiegend die praktische Richtung auf diesem Gebiet berücksichtigt wurde, so dass die vorliegenden Daten wenig für eine theoretische Behandlung geeignet waren.

Das Verdienst, eine erste theoretische Begründung der Immunitätslehre gegeben zu haben, gebührt Ehrlich, der durch jahrelange Bemühungen exakte Methoden für die quantitative Bestimmung von Toxinen und Antitoxinen ausgearbeitet hat. Nachdem man auf diese Weise

[1]) Auszug aus der „Festskrift" zur Einweihung des staatlichen Seruminstitutes zu Kopenhagen am 9. September 1902. Übersetzt von A. Mittasch.

eine gründliche Kenntnis einiger Toxine (besonders des Diphtherietoxins) erlangt hatte, war man zu einem Punkte gelangt, wo dieses Prinzip der Messung auf andere angewandt werden konnte. Solange diese Messungen nur bei Versuchen an lebenden Tieren ausgeführt wurden, war naturgemäss ihre Zahl eng begrenzt. Es bedeutete darum einen grossen Schritt vorwärts, als Ehrlich für die Messungen von Toxinen und Antitoxinen Reagensglasversuche einführte und Stoffe benutzte, deren Reaktion in vitro zu erkennen war. Wir haben einen solchen Körper im Tetanolysin[1]), das durch einfache kolorimetrische Methoden in vitro mit grosser Genauigkeit gemessen werden kann. Dasselbe hat den grossen Vorteil, dass es durch ein Antitoxin anscheinend in ähnlicher Weise neutralisiert wird wie das Diphtherietoxin, das bisher von allen Toxinen am sorgfältigsten untersucht worden ist.

Nachdem diese quantitative Behandlung eingeführt war, lag es nahe zu versuchen, die Methoden der physikalischen Chemie auf diesem Gebiet zu verwenden. Diese Wissenschaft hat ja besonders die Natur der Lösungen aufgeklärt, und bei der Wirkung von Toxinen und Antitoxinen handelt es sich offenbar um chemische Vorgänge zwischen Körpern in Lösungen.

In der folgenden Untersuchung hat der eine von uns die theoretischen Gesichtspunkte entwickelt, der andere hat die Untersuchungsmethoden und den gegenwärtigen Stand der Immunitätslehre angegeben.

Untersuchungsmethoden.

Wie schon erwähnt, gestattet uns der Reagensglasversuch, eine verhältnismässig grosse Zahl von Experimenten unter gleichmässigen Bedingungen auszuführen.

Die roten Blutkörperchen, die uns für die angestellten Versuche dienten, wurden in einer wässrigen Lösung von gleichem osmotischen Druck in Emulsion gebracht. Wir verwendeten durchgängig zentrifugiertes Pferdeblut; nachdem das Serum entfernt worden war, wurden die Körperchen mit einer 0·85 %igen *NaCl*-Lösung geschüttelt und wieder zentrifugiert, um den Rest des Serums zu entfernen. Von diesen so ausgewaschenen roten Blutkörperchen wurden 25 ccm zu 1000 ccm einer 0·85 %igen Lösung von Natriumchlorid zugefügt. Unter gewissen Bedingungen würde dieses Natriumchlorid auf die zu untersuchenden Körper chemisch eingewirkt haben; es wurde dann eine 7·79 %ige Lösung von Rohrzucker an Stelle der angegebenen Chlornatriumlösung gesetzt. In andern Fällen variierten wir die Blutmenge.

[1]) Th. Madsen, Über Tetanolysin: Zeitschr. f. Hygiene etc. **32** (1899).

10 ccm dieser Blutemulsion wurden nach gründlichem Umschütteln in eine Reagensröhre gefüllt und mittels einer Pipette eine gewisse Menge der zu untersuchenden Lösung hinzugefügt. War der Versuch erfolgreich, so löste sich ein bestimmter Betrag der roten Blutkörperchen. Die zugefügte Lösung musste darum immer irgend einen hämolytischen Körper: Tetanolysin oder Alkali enthalten, und ausserdem gewisse Substanzen, die möglicherweise auf den hämolytischen Vorgang einwirken könnten, ohne selbst hämolytische Funktionen auszuüben. Für den grössern Teil der Versuche wurde eine Temperatur von 37° angewandt. Dann wurden alle Reagensröhren nach lebhaftem Schütteln rasch in ein Wasserbad von der angegebenen Temperatur gebracht. Nach einer Stunde wurden sie herausgenommen und in einem Eisschrank 20 Stunden aufbewahrt. Bei der hier herrschenden Temperatur (etwa 7°) schreitet die Hämolyse sehr langsam vorwärts, und die roten Blutkörperchen sinken in der Röhre zu Boden, ohne weiter in erheblichem Umfange eine Einwirkung zu erfahren.

Diese Methode liefert uns, wie weiter unten ausgeführt werden soll, kompliziertere Resultate als andere Verfahren, bei denen die Reaktion plötzlich unterbrochen wird. Eine derartige Methode wurde angewandt, wenn eine genaue Bestimmung der Reaktionszeit vorgenommen werden sollte. In diesem Falle wurden die Reagensröhren nach Beendigung der Reaktion in eine Mischung von Eis und Salz gesetzt, so dass ihre Temperatur in wenig Minuten auf 0° sank. Nachher wurden sie regelmässig zentrifugiert, was etwa sechs Minuten in Anspruch nahm.

Wenn wir eine grosse Menge eines hämolytischen Körpers zu der Blutmischung hinzufügen, so findet vollständige Hämolyse statt. Von einer bestimmten Konzentration aufwärts wirken in dieser Beziehung anscheinend alle Toxine (in die Kategorie der Toxine schliessen wir alle hämolytisch wirksamen Substanzen ein) in gleicher Weise. Anderseits sinkt die hämolysierende Wirkung rasch mit der Abnahme der Toxinmenge. Wenn daher die Menge des Toxins unter einen bestimmten Betrag sinkt, ist die bewirkte Hämolyse nicht mehr wahrnehmbar. Toxinmengen, die eine ziemlich vollständige Hämolyse bewirken würden, oder anderseits zu geringe Beträge, deren Wirkung an der Grenze der Erkennbarkeit steht, sind für diese Untersuchungen ungeeignet. Bei Anwendung der 2·5%igen Blutmischung erhielten wir die genauesten Resultate in den Fällen, wo die Hämolyse 4—20% der roten Blutkörperchen ergriffen hatte. Dieser Änderung in der Stärke der Hämolyse entsprach eine Änderung der Toxinmenge im Verhältnis von

gegen 1 : 3. Es ist also ein verhältnismässig enges Intervall, in welchem die für die Versuche geeigneten Mengen liegen.

Wir verfuhren deshalb in der Weise, dass wir zu 10 ccm der Blutmischung verschiedene Mengen von Toxin zufügten, und wir bemühten uns, diese in solcher Weise auszuwählen, dass möglichst viele von den Versuchen leicht messbare Resultate gaben. Wir nehmen z. B. von der zu untersuchenden Toxinmischung die Mengen 1·0, 0·8, 0·6, 0·5, 0·4, 0·3, 0·2, 0·13, 0·12 und 0·1 ccm und geben jede zu 10 ccm der Blutmischung. Wir setzen alle Reagensröhren zugleich in den Thermostaten und dann in den Eisschrank. Das beste Resultat in dieser Reihe wird erhalten, wenn eine Hämolyse von etwa 10% bei den Beträgen 0·4—0·25 ccm stattfindet. Kennen wir zunächst annähernd die Toxinmenge, welche die besten Bedingungen liefert, so kann die Zahl der Röhren durch Weglassung der drei ersten und der drei letzten vermindert werden. In den meisten Fällen umfasste eine Versuchsreihe 6—8 verschiedene Toxinmengen.

Es ist angebracht, gleich von Anfang an zu betonen, dass bei diesen Untersuchungen sich viel öfter Versuchsfehler bemerkbar machen als in gewöhnlichen physikalisch-chemischen Versuchen mit Lösungen. Es kann sich z. B. ereignen, dass eine grössere Menge von Toxin eine schwächere Wirkung als eine kleinere zeigt. Das kann darauf zurückzuführen sein, dass in manchen Fällen infolge ungleichmässigen Schüttelns die Zahl der hinzugefügten Blutkörperchen nicht in allen Röhren dieselbe war. Dieser Umstand trat in besonders hohem Grade in vereinzelten Fällen auf, wo die Blutkörperchen aus unbekannten Gründen eine Tendenz zum Agglutinieren zeigten. Wenn das verdünnte Blut einige Zeit gestanden hatte, bevor das Toxin zugefügt wurde, genügte ein flüchtiger Blick, um zu zeigen, dass in diesem Falle die Zahl der roten Blutkörperchen sehr stark (bis zum Verhältnis 1 : 5) in den Reagensröhren differierte. Das rührte von der sehr raschen Absetzung der agglutinierten Teilchen her, so dass das Blut des betreffenden Pferdes als ungeeignet für unsere Versuche verworfen werden musste. Gewöhnlich sinken die Körperchen langsam zu Boden, so dass ein mässiges Schütteln zur Erzielung gleichmässiger Resultate genügte. Möglicherweise hängt die obige Unregelmässigkeit damit zusammen, dass auch in dem Falle von nicht agglutinierendem Blut durch irgend welchen Zufall eine geringere Zahl von Körperchen als gewöhnlich in einige von den Reagensröhren gelangt war. Noch andere Umstände können solche Versuchsfehler hervorrufen, z. B. die Schwierigkeit, geringe Mengen mit hinreichender Genauigkeit zu messen. Wir vermieden

es darum möglichst, geringere Mengen als 0·2 ccm abzumessen. Wo geringere Dosen erforderlich waren, wurde eine Verdünnung von 1 : 5 oder 1 : 10 angewandt.

Durch den Gebrauch vieler Reagensröhren in einer Versuchsreihe ist es leicht, solche zufällige Fehler zu ermitteln und ihre Wirkung zu eliminieren. Doch ereignete es sich bisweilen auch, dass eine ganze Reihe von den normalen Versuchsreihen abwich. Aus diesem Grunde ist es notwendig, eine grosse Zahl von Kontrollversuchen zur Vermeidung von Irrtümern auszuführen. Besonders ist dies bei den Versuchen über Reaktionsgeschwindigkeiten der Fall.

Die Versuche bezwecken durchgängig, die hämolytische Kraft verschiedener Toxinmischungen zu bestimmen. Von jeder Toxinmischung wurde nach der obigen Methode eine Versuchsreihe angestellt. Die verschiedenen Reihen wurden möglichst gleichmässig behandelt, und nachdem sich die Körperchen abgesetzt hatten (was nach 20stündigem Stehen im Eisschrank der Fall war), wurde der gelöste Betrag des Blutes durch Vergleich der Farbe mit Hilfe einer Skala bestimmt. Die Farbskala wurde leicht in folgender Weise hergestellt: 2·5 ccm rote Blutkörperchen wurden zu 97·5 ccm reinem Wasser zugefügt, wobei vollständige Hämolyse eintrat und eine gefärbte Flüssigkeit erhalten wurde. Die Farbstärke dieser Lösung wurde = 100 gesetzt. Durch Verdünnung in den Verhältnissen 1 : 2, 1 : 4, 1 : 5 u. s. w. wurden die Farbintensitäten 50, 25, 20 u. s. w. erhalten, die einer Hämolyse von 50, 25, 20% u. s. w. entsprachen. 10 ccm dieser Lösungen wurden in Reagensröhren gebracht, die den bei den Versuchen verwendeten ähnlich waren. Mit diesen Flüssigkeiten von verschiedenen Farbschattierungen wurden die Versuchsröhren verglichen, und es wurde so gefunden, wieviele von den roten Blutkörperchen sich gelöst hatten. Die Toxinmischungen, welche denselben Grad der Hämolyse geliefert hatten, wurden als von gleicher Toxizität angesehen. In gewissen Fällen, z. B. in Versuchen mit Toxin und Antitoxin, wo das aktive Toxin dasselbe war, entsprach dieselbe Toxizität derselben Menge von freiem Toxin pro ccm. In diesen Versuchen haben wir in Betracht gezogen, dass das Totalvolumen der Flüssigkeit mit den verschiedenen Mengen der zugefügten Toxinmischung variierte.

Bei den ersten Experimenten wurde der hämolysierte Bruchteil der Blutkörperchen nicht bestimmt. Wir beschränkten uns darauf, die Beträge der verschiedenen Toxindosen festzustellen, die denselben Grad der Hämolyse hervorgerufen hatten, ohne die absoluten Werte hierfür zu bestimmen.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass nach einigen Tagen die Farbskala erneuert werden musste, weil sich das Blut violett färbt und daher für unsere Vergleichszwecke unbrauchbar wird.

Die meisten unserer Versuche wurden mit Tetanolysin ausgeführt. Dasselbe war zwei Jahre zuvor durch eine Kultur von „Bacillus tetani" hergestellt worden und wurde uns von Herrn Geheimrat Ehrlich freundlichst übersandt. Mehrere Bouillonkulturen von diesem Bacillus waren vermischt und in der üblichen Weise mit Ammoniumsulfat gefällt worden. Während der zwei Jahre wurde das Toxin immer schwächer. Das Antitoxin wurde uns freundlichst von Dr. Libbertz, Farbwerke Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., überlassen. Das Normalserum, mit dem wir arbeiteten, wurde immer unmittelbar vor Ansetzung der Versuche aus Pferdeblut hergestellt. Die anorganischen Präparate, wie Basen, Salze und Säuren, waren von der besten Beschaffenheit, die erhalten werden konnte, und wurden durch Vergleich mit Normallösungen eingestellt.

Versuche mit verschiedenen Mengen der aktiven Stoffe.

Als Beispiel für die oben erwähnten Versuchsreihen möge die folgende hier citiert werden, in welcher der Betrag an Blut (annähernd) konstant war und die Toxinmenge verändert wurde. Das verwendete Toxin war teilweise eine Lösung von einem Teil getrockneten Tetanolysin auf 499 Teile Wasser (einfach als 0·2% Lysin bezeichnet), und teilweise eine 0·05-norm. Lösung von Ammoniak. Diese Lösungen wurden zu je 10 ccm 2·5%igem Blut zugefügt. Das Resultat ist in der folgenden Tabelle enthalten, wo a den Betrag der zugefügten Lösungen, ausgedrückt in ccm, und b den Prozentsatz der Hämolyse darstellt; c und d sind berechnete Werte, deren Bedeutung weiter unten erörtert wird. Das Lysin hatte sechs Tage in Lösung gestanden (in einem Eisschranke) und war dadurch dreimal schwächer geworden als frisches Lysin.

Tabelle 1.

Wirkung verschiedener Mengen von Lysin auf 2·5%iges Blut in *NaCl*-Lösung, eine Stunde bei 37°.

a	b	c	d
1·0	45	0·91	7·4
0·8	25	0·74	6·8
0·6	14	0·57	6·6
0·5	7	0·48	5·5
0·45	6	0·43	5·7
0·4	3·5	0·38	4·9

a	*b*	*c*	*d*
0·35	4	0·34	5·9
0·3	2·5	0·29	5·5
0·25	2·5	0·24	6·6
0·2	1·7	0·20	6·5
0·17	1	0·17	5·9
0·13	0·5	0·13	5·4

Es scheint, dass die Hämolyse mit Zunahme der Lysinmenge sehr rasch wächst. Der unregelmässige Verlauf der Ziffern zeigt, dass die Versuchsfehler nicht unbedeutend sind. Die Hämolyse wächst in grober Annäherung proportional dem Quadrat der Toxinkonzentration c; diese wird berechnet nach der Formel $c = \frac{10a}{10 + a}$ und ist direkt proportional der zugefügten Menge a und umgekehrt proportional dem Volumen $10 + a$. Dividiert man die Quadratwurzel von b durch c, so erhält man annähernd einen konstanten Wert, wie unter d zu sehen ist. Der Mittelwert von d beträgt $= 6{\cdot}1$, und die Abweichungen hiervon sind so gering, dass sie nicht ausserhalb der Versuchsfehler liegen. Drei andere Versuchsreihen, die um dieselbe Zeit mit Tetanolysin ausgeführt wurden, zeigten ähnliche Resultate.

Ein Versuch mit 0·05-norm. Ammoniak lieferte die folgenden Resultate:

Tabelle 2.

Einwirkung verschiedener Beträge von Ammoniak auf 2·5%iges Blut in *NaCl*-Lösung, eine Stunde bei 37°.

a	*b*	*c*	*d*
1·0	65	0·84	9·6
0·8	55	0·67	11·1
0·6	37	0·50	12·3
0·5	27	0·40	12·8
0·45	16	0·36	11·1
0·4	12	0·31	11·1
0·35	6	0·27	9·2
0·3	5	0·22	10·2
0·25	1·5	0·17	7·2
0·2	0·7	0·12	6·8
0·17	0·6	0·09	8·3
0·13	0·4	0·05	11·6

Das Resultat beider Reihen ist in Figur 1 graphisch dargestellt; hier bedeutet die gestrichelte Linie den Versuch mit Ammoniak und die ausgezogene den mit Tetanolysin. Für Ammoniak ist c nach der Formel $c = \frac{10(a - 0{\cdot}075)}{10 + a}$ berechnet, weil soviel Ammoniak, als in

0·075 ccm der zugefügten Lösung enthalten ist, durch die Blutkörperchen in 10 ccm einer 2·5% Blutlösung gebunden wird.

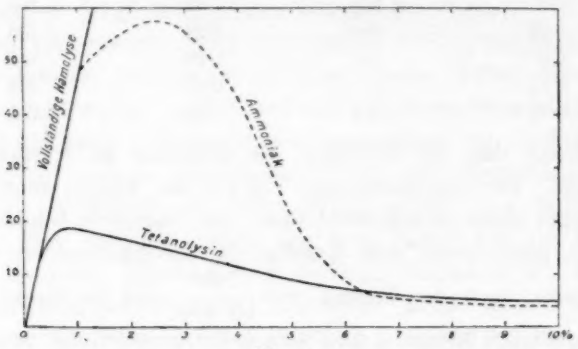


Fig. 1.

Dieses chemisch gebundene Ammoniak ist proportional der Blutmenge, wie aus einer unten mitgeteilten besondern Versuchsreihe hervorgeht; Tabelle 3 enthält die Maximalbeträge von $^1/_{27}$-norm. Ammoniak und $^1/_{20}$-norm. Natriumhydroxyd, die zu verschiedenen Blutmengen ohne Hervorrufung von Hämolyse hinzugegeben werden können.

Tabelle 3.

Menge einer Base, die sich mit verschiedenen Blutmengen in Rohrzuckerlösung verbindet.

Blutmenge	*NaOH* gebunden		NH_3 gebunden	
a %	b ccm	b (berechnet)	c	c (berechnet)
20	0·6	0·6	0·82	0·82
10	0·27	0·3	0·42	0·41
5	0·14	0·15	0·19	0·20
2·5	0·09	0·075	0·11	0·10
1·25	0·047	0·038	0·055	0·05
0·62	0·018	0·019	0·027	0·025
0·31	0·011	0·010	0·014	0·013

Die berechneten Mengen *NaOH* und NH_3 entsprechen fast genau den beobachteten Zahlen, und die Unterschiede sind völlig innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler gelegen. Die Berechnung ist unter der Annahme ausgeführt, dass die gebundene Menge dem Betrage des bindenden Blutes proportional ist. Da *NaOH* $^1/_{20}$-norm. und NH_3 $^1/_{27}$-norm. war, so sind 0·6 ccm der *NaOH*-Lösung 0·81 ccm der NH_3-Lösung äquivalent. Im Falle von 10 ccm 2·5%igem Blut und 0·05-norm. Alkali ist die gebundene Menge in 0·075 ccm der Alkalilösung enthalten.

Der Versuch scheint zu zeigen, dass die Verbindung einer Base mit den Blutkörperchen von ziemlich fester Beschaffenheit ist; die Verbindung mit Ammoniak ist nicht mehr hydrolysiert als die Natriumverbindung, und die Verdünnung hat keinen merklichen Einfluss auf die Hydrolyse. Mehrere Tatsachen, welche weiter unten zur Besprechung gelangen, zeigen jedoch, dass eine solche Hydrolyse existiert, nur nicht notwendig in solch hohem Grade, dass sie in diesem Falle von Bedeutung wäre.

In der obigen Berechnung (Tabelle 2) war als ausgemacht angenommen worden, dass das Ammoniak, welches an die roten Blutkörperchen gebunden ist, keinen Einfluss auf ihre Hämolyse hat, sondern sozusagen ausser Aktion steht. Die Berechnung ergibt eine ziemlich gute Übereinstimmung mit den beobachteten Resultaten, indem die Werte unter d nahezu konstant sind. Auf die Versuche mit geringen Konzentrationen, wo die Hämolyse sich unterhalb 2 % hält, ist wenig Gewicht zu legen, da in diesen Fällen eine genaue Bestimmung unmöglich ist.

Auch das Tetanolysin ist an die Blutkörperchen chemisch gebunden. Diese Verbindung scheint von weniger festem Charakter zu sein, da es uns nicht gelang, eine scharfe Grenze zu finden, wo die Hämolyse so wie im Falle von $NaOH$ und NH_3 völlig ausblieb. Die Zahlen für Tetanolysin haben darum keine entsprechenden Korrektionen erfahren.

Man könnte natürlich denken, dass eine ähnliche Korrektion für die Verminderung der Blutkonzentration durch Zufügung des Lysins eingeführt werden müsse, und erwarten, dass die Abnahme der Konzentration eine Herabsetzung der Hämolyse bewirken würde. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, da in Blutlösung von ungefähr derselben Konzentration wie der oben erwähnten die Wirkung nahezu unabhängig von der Blutmenge ist. Aus dem Grunde ist in dieser Beziehung keine Korrektion angebracht worden.

Dies geht aus dem folgenden Versuch hervor, bei welchem derselbe Betrag von Ammoniak (0·6 ccm 0·05-norm. NH_3) oder Tetanolysin (0·6 ccm 0·2 %, 8 Tage alt) zu 10 ccm Blut in $NaCl$-Lösung zugefügt wurde, wobei die Konzentration der Lösung von 0·1 % bis 10 % variierte.

%-Gehalt an Blut	Hämolyse		%-Gehalt an Blut	Hämolyse	
	NH_3	Lysin		NH_3	Lysin
0·1	5 *	5 *	2	56	16
0·2	9 *	8 *	3	56	13
0·3	14·5*	12·5*	4	43	11
0·5	21 *	18	6	6	7
0·8	31 *	19	8	5	5·5
1·2	50 *	18	10	4	5·5

Im Anfang ist der Betrag der Hämolyse den zugefügten Blutmengen proportional. Dies trifft so lange zu, als die Hämolyse vollständig ist (angezeigt durch *). In diesem Falle ist ein Überschuss von Toxin zugegen, und dieses ist daher im stande, die ganze Blutmenge zu zerlegen; die Intensität der Färbung ist mithin dem zugefügten Betrag der Blutkörperchen proportional. Derart verhält es sich in dem Falle des Ammoniaks bis zu einer 1·2 %igen Blutlösung. So würde 0·1 % Blut Nr. 4 in der Farbskala, 0·2 % Nr. 8, 0·8 % Nr. 12, 0·5 % Nr. 20, 0·8 % Nr. 32 und 1·2 % Nr. 48 entsprechen, wie es mit Berücksichtigung der Versuchsfehler tatsächlich der Fall ist. In dem Falle des Lysins reicht die Proportionalität nur bis zur Blutkonzentration 0·3 % und ist noch annähernd bei 0·5 % (und also wohl auch bei 0·4 %) zu finden. Das angewandte Lysin vermag mithin nur den dritten Teil von der Blutmenge zu lösen, welche die Ammoniaklösung zerlegt. Wenn die Blutkonzentration bis jenseit der Grenze vollständiger Hämolyse gewachsen ist, wächst die Farbintensität wohl ein wenig, aber doch in sehr geringem Grade, wie Fig. 1 zeigt; sie erreicht ein Maximum, wenn die Blutkonzentration etwa zweimal so gross ist, als die maximale Menge bei vollständiger Hämolyse beträgt. Immerhin ist die Steigerung des Farbtones vom Beginn der Hämolyse bis zur Erreichung des Maximums ziemlich unbedeutend, tatsächlich nur 15 %. Jenseit des Maximums beginnt die Farbe langsam abzublassen, und zwar im Falle des Lysins langsamer als im Falle des Ammoniaks. Die Bestimmung der Farbe wird für höhere Blutkonzentrationen schwieriger und ist daher ziemlich unsicher, weil die roten Blutkörperchen an den Wänden der Teströhren haften und eine genaue Bestimmung vereiteln.

Um die Einwirkung verschiedener Mengen von Blut und Toxin zu studieren, wurde eine grosse Anzahl anderweiter Versuche ausgeführt, von denen einige unten wiedergegeben sind. In der ersten Reihe wurden 0·8, 0·6 und 0·4 ccm $^1/_{40}$-norm. *NaOH* oder 1·0, 0·7 und 0·5 ccm von $^1/_{40}$-norm. NH_3 zu 10 ccm Blutlösung gegeben, deren Gehalt von 0·05 % bis 10 % (in Salzlösungen) variierte. Die Versuche mit 0·3, 0·2, 0·15, 0·1 und 0·05 % gaben alle vollständige Hämolyse, entsprechend den Farbstufen 10, 7, 5, 3·5 und 1·7. Sie sind daher in der folgenden Tabelle 4 nicht verzeichnet, wohl aber die andern Versuche. Es ist zu bemerken, dass, wie nicht anders zu erwarten, die Farbstufen sehr nahe den Blutmengen in den Fällen totaler Hämolyse proportional sind.

Um zu sehen, was bei Anwendung kleiner Blutmengen eintritt, wenn keine vollständige Hämolyse stattfindet, wurden die folgenden Experimente ausgeführt, in welchen die Alkalimenge zusammen mit dem

Tabelle 4.

Wirkung verschiedener Mengen von Blut auf denselben Betrag von $NaOH$ und NH_3.

Prozentgehalt der Blutlösung	0·025-norm. $NaOH$			0·025-norm. NH_3		
	0·8 ccm	0·6 ccm	0·4 ccm	1·0 ccm	0·7 ccm	0·5 ccm
10	4	3·7	2·5	8	8	4
7·5	14	5	2·5	22	10	7
5	33	9	1·5	40	22	8
3	47	40?	2?	40	30	13
1·6	52*	33	18	33	33	27
1	40*	40*	27	30	27	22
0·6	18*	18*	18*	18*	17	15
0·4	13*	13*	13*	13*	13*	12

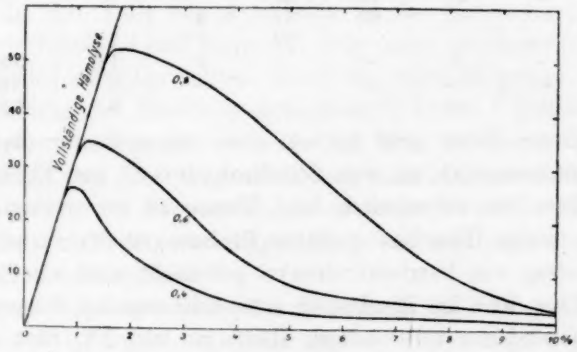


Fig. 2a.

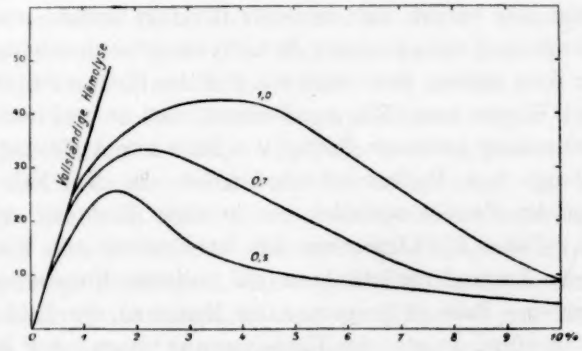


Fig. 2b.

Betrag an Blut variiert wurde. In diesem Falle wurde 0·01-norm. $NaOH$ und 0·01-norm. NH_3 angewandt.

Tabelle 5.

Einwirkung verschiedener Mengen von Blut auf verschiedene Mengen *NaOH* und NH_3.

%-Gehalt der Blutlösung	2	1·5	1·0	0·7	0·5	0·3	0·2	0·15 ccm
				0·01-norm. *NaOH*.				
2·0	80*	37	18	—	—	—	—	—
1·2	—	50*	35	20	—	—	—	—
0·8	—	—	30*	23	11	—	—	—
0·5	—	—	—	19*	12	1	—	—
0·3	—	—	—	—	12*	7	0·5	—
0·2	—	—	—	—	—	4	0·25	0·15
0·1	—	—	—	—	—	3·5*	1·5	0·25
				0·01-norm. NH_3.				
2·0	45	27	18	—	—	—	—	—
1·2	—	27	18	10	—	—	—	—
0·8	—	—	20	11	4	—	—	—
0·5	—	—	—	12	7	1	—	—
0·3	—	—	—	—	7	1·5	0·5	—
0·2	—	—	—	—	—	2	0·25	0·25
0·1	—	—	—	—	—	3	0·5	0·25

Aus diesen Daten geht hervor, dass ein grösserer (äquivalenter) Betrag von Ammoniak als von Natriumhydroxyd zur Erzielung vollständiger Hämolyse erforderlich ist. Ebenso ist zu ersehen, dass zur Erreichung totaler Hämolyse geringer Blutmengen ein verhältnismässig grösserer Betrag von Natriumhydroxyd gebraucht wird als für grössere Mengen. Eine 0·1 %ige Blutlösung entspricht nämlich 0·3 ccm *NaOH*-Lösung, während zur vollständigen Hämolyse von 2 % Blut nur 2 ccm Lösung nötig sind, und nicht 6 ccm, wie im Falle der Proportionalität zu erwarten wäre.

Die Hämolyse verhält sich in dieser Hinsicht beinahe wie der Vorgang der Auflösung verschiedener Metallhydroxyde in Ammoniak oder Ätzkali. In dem letztern Falle wird ein Teil des Hydroxyds durch Verdünnung mit Wasser ausgefällt, was beweist, dass in verdünnter Lösung ein verhältnismässig grösserer Betrag von Base zur Auflösung einer bestimmten Menge von Hydrat erforderlich ist. In dem Falle der Hämolyse kann der Prozess natürlich nur in einer Richtung erfolgen, da ein einmal gelöstes Blutkörperchen bei Verdünnung mit Wasser nicht in den frühern Zustand zurückkehren (ein isoliertes Körperchen werden) kann. Wird eine Base in proportionaler Menge zu der Zahl der Blutkörperchen zugefügt, so geht die Hämolyse nur bis zu einer bestimmten Grenze vor sich, indem sie einen gewissen Bruchteil der vorhandenen Blutkörperchen erfasst, und dieser Bruchteil wächst mit ihrem Betrage, wenn die Wassermenge konstant ist. Der Vorgang scheint in manchen

Beziehungen der Fällung eines Metallsalzes, z. B. des Aluminiumchlorids, durch eine Base analog. Im Anfang wird für die Bildung des Niederschlages ein bestimmter Betrag der Base verbraucht, der der Salzmenge proportional ist, während bei weiterer Zufügung der Base der Niederschlag in Lösung geht: in diesem Falle hat, wie oben erwähnt, die Hydrolyse die Wirkung, dass der zur Lösung einer bestimmten Menge von Niederschlag nötige Betrag der Base mit der Menge des vorhandenen Wassers wächst.

In den letzten Tabellen finden sich eine grössere Zahl Beispiele dafür, dass mit derselben Menge von Alkali ein Maximum der Hämolyse immer bei einer bestimmten Blutmenge auftritt. In dem Falle des Natriumhydroxyds ist ein solches Maximum dem Betrage sehr nahe, der der vollständigen Hämolyse bei Zufügung möglichst grosser Blutmengen entspricht. In dem Falle von Ammoniak ist der Unterschied beträchtlich grösser. Tabelle 4 auf Seite 17 zeigt noch grössere Differenzen an, als jene, die auftreten sollten, wenn wir nicht so grosse Intervalle in der Variierung der Blutmengen angewandt hätten. Ziehen wir die folgenden Zahlen in Betracht, so sollte der Wert 30, der in dem Falle von 1 ccm NH_3, das auf 1 %ige Blutlösung einwirkt, beobachtet wurde, gemäss dem Gesetz der Proportionalität zwischen dem Farbton und der Blutmenge in dem Falle vollständiger Hämolyse sehr nahe der vollständigen Hämolyse entsprechen.

Der Unterschied zwischen dem Maximum 40 und dem Maximalwert für totale Hämolyse in dieser Reihe, 30, beträgt gegen 30 %. Anderseits ist hier ein viel grösserer Unterschied zwischen dem Maximalwert für 0·5 ccm NH_3, 27, und dem Höchstbetrag für vollständige Hämolyse in derselben Reihe, ein Unterschied, der 10 überschreitet und vielleicht 12 erreichen kann. Das Maximum ist auch in der Versuchsreihe mit NH_3 viel flacher als mit $NaOH$, wie in Fig. 2 (*a* und *b*) zu sehen, die die Zahlen der Tabelle 4 graphisch wiedergibt. Alle diese Erscheinungen können als Folge der Tatsache betrachtet werden, dass Ammoniak eine schwächere Base als Natriumhydroxyd ist, und seine Verbindungen darum in höherm Grade der Hydrolyse unterworfen sind. Hiermit hängt es unzweifelhaft zusammen, dass Ammoniak, welches in dem Falle geringer Blutkonzentrationen geringere Hämolyse als Natriumhydroxyd hervorruft (vorausgesetzt, dass die Hämolyse unvollständig ist) in dem Falle von höhern Blutkonzentrationen eine stärkere hämolytische Wirkung als die stärkere Base ausüben kann. Dies scheint anzuzeigen, dass auch die erste Verbindung der Base mit den Blutkörperchen eine merkliche, obgleich sehr geringe Hydrolyse erleidet.

Aus den obigen Tabellen geht auch hervor, dass die schon erwähnte Regelmässigkeit, wonach die Hämolyse nahe proportional dem Quadrat der Toxinmenge ist, nur in einem gewissen Umfange genau gilt, nämlich für Blutlösungen von 7·5—0·8 %, und nicht in der Nachbarschaft der völligen Hämolyse. In dem Falle des Natriumhydroxyds ist diese Regelmässigkeit nur in einem sehr kleinen Bereich zu finden. Wir werden weiter unten auf die Erklärung dieser Erscheinung zurückkommen.

Wirkung verschiedener Basen.

Eine Anzahl Versuche wurde zu dem Zwecke angestellt, die Wirkung verschiedener Basen auf Blutkörperchen in Lösungen von Rohrzucker festzustellen.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben, in welcher a den zugefügten Betrag der Base in ccm darstellt. Die eingeklammerten Ziffern stammen von einer ältern Versuchsreihe mit Blut von anderer Herkunft.

Tabelle 6.

a Zugefügte Menge in ccm	$^1/_{80}$-norm. KOH	$^1/_{80}$-norm. $NaOH$	$^1/_{80}$-norm. $LiOH$	$^1/_{80}$-norm. $\frac{Ca(OH)_2}{2}$	$^1/_{80}$-norm. $\frac{Ba(OH)_2}{2}$
0·5	24 (30)	20 (30)	15 (30)	5 (5)	5 (5)
0·4	9 (17)	8 (17)	7 (15)	3 (5)	4 (5)
0·3	5 (3)	6 (5)	6 (7)	2 (5)	3 (4)
0·25	3·5 (3·5)	3 (3)	3 (4)	2 (5)	2·5 (4)
0·2	2 (2)	2 (2)	3 (1·5)	2 (4)	1·2 (3)

In Anbetracht der Versuchsfehler geben äquivalente Mengen der drei Alkalien ähnliche Werte. Die Wirkung der Hydroxyde der Erdalkalien ist jedoch viel geringer (vielleicht ausgenommen den Fall sehr verdünnter Lösungen). Dies scheint daher zu rühren, dass in den Teströhren mit Baryt und Kalk ein Niederschlag entsteht, der mattrote Kristallnadeln bildet. Das Produkt der Hämolyse scheint in diesem Falle sich nicht so leicht zu lösen wie bei den Alkalien. Die Hämolyse ist daher nahezu konstant und würde dies wahrscheinlich noch mehr sein, wenn nicht die Anwesenheit der roten Nadeln, die teilweise an der Wand der Teströhre haften, der Flüssigkeit einen scheinbar tiefern Farbton gäben.

Wie die obigen Daten zeigen, sind die starken einwertigen Alkalien dadurch charakterisiert, dass die von ihnen bewirkte Hämolyse sehr rasch mit der Menge des Alkalis wächst, und dieses Wachstum findet in höherm Masse statt, als wenn die Hämolyse dem Quadrat der Kon-

zentration proportional wäre. Diese Erscheinung hängt ohne Zweifel mit der verhältnismässig geringen Hydrolyse der Verbindungen des Alkalis mit den Blutkörperchen zusammen.

Wir haben noch einen eingehenden Bericht über die Wirkung verschiedener Mengen von Blut auf denselben Betrag an Lysin zu geben. Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle verzeichnet, in welcher die Lysinmenge von 1·6 ccm bis 0·05 ccm einer 0·1 %-igen Lösung variiert. Die Anordnung der Tabelle ist die gleiche wie in den vorhergehenden. Die Versuche wurden mit Blutkörperchen in Salzlösung bei 37° ausgeführt; die Versuchsdauer betrug eine Stunde.

Der Maximalwert, der in diesem Falle viel weniger scharf hervortritt, d. h. sich weniger abhebt als in den Versuchen mit Ammoniak, zeigt sich hier allgemein bei einem kleinern Betrage an Blut als bei den Alkalien.

Tabelle 7.

Blutmenge	1·6	1·0	0·6	0·4	0·25	0·15	0·08	0·05
10 %	8	4·5	—	4	2?	—	—	—
5 „	11	4·5	2·5	2·2	1·5	1·3	—	—
2 „	11	6	4·5	3	—	—	—	—
1 „	14	7	5	4	1·5	1	—	—
0·5 „	—	12	4	2·2	0·7	0·4	0·4	0·2
0·3 „	—	7	4·5	2·5	1·7	0·7	0·4	0·2
0·2 „	—	6*	4	3·2	2·2	1	0·5	—
0·15 „	—	4·5*	3·5	3	2·2	1·5	0·6	0·2
0·10 „	—	3*	3*	2·5	2·2	1	0·5	—
0·05 „	—	1·5*	1·5*	1·5*	1·2	1		0·2

In dem Falle von Lösungen, welche die grösste Toxinmenge enthielten (1·0 und 0·6 ccm), findet sich das Maximum bei einer 0·5 %igen Blutlösung, mit geringern Toxinmengen (0·4 ccm bis 0·25 ccm) bei 0·2 %-iger Lösung und in dem Falle der schwächsten Lösungen (0·08 ccm) bei 0·1 %.

Die Verbindung zwischen Toxin und den Blutkörperchen muss also eine bedeutend schwächere als die zwischen Ammoniak und den Blutkörperchen sein. Für die Beurteilung dieser Tatsache erscheint der folgende Gesichtspunkt am meisten einleuchtend. Für die Verbindung von Toxin oder Lysin mit den Blutkörperchen ist eine bestimmte Zeitdauer erforderlich. Diese ist verhältnismässig gering in dem Falle von Natriumhydroxyd. Wenn nun eine Blutmenge, die für die Erzielung vollständiger Hämolyse zu gross ist, hinzugefügt wird, vereinigt sich das Natriumhydroxyd mit dem Blute verhältnismässig rasch, und lediglich der Überschuss ist im stande, die Verbindung Blut-Alkali zu hämoly-

sieren. Die Hämolyse erreicht daher das Maximum des Farbtones bei ungefähr demselben Punkte, wo vollständige Hämolyse eintritt. In verdünnten Lösungen dagegen, wo die Reaktion langsamer und die Hydrolyse stärker ist, gewinnt das Natriumhydroxyd Zeit, einige von den an das Alkali gebundenen Blutkörperchen zu hämolysieren, bevor es sich mit andern Blutkörperchen vereinigt.

Das Maximum tritt deshalb bei einem grössern Betrage von Blut ein als jenem, welcher der vollständigen Hämolyse entspricht. Dies ist noch mehr bei Ammoniak der Fall. Dasselbe hat eine beträchtlich kleinere Reaktionsgeschwindigkeit als Natriumhydroxyd. Das Tetanolysin, das sich mit den Körperchen in noch geringerm Umfange vereinigt, hat eine geradliniger verlaufende Kurve als Ammoniak. Bei Lysin ist darum kein scharf definierter Punkt vorhanden, bei welchem plötzlich eine starke hämolytische Wirkung Platz griffe.

Wie in dem Falle von Natriumhydroxyd wächst der für vollständige Hämolyse erforderliche Betrag von Lysin langsamer, als es der Fall sein müsste, wenn das Anwachsen proportional der Blutmenge erfolgte. Während für vollständige Hämolyse von 0·05 %igem Blut 0·4 ccm Lösung von Lysin nötig sind, ist für 0·2 %iges Blut nur 1 ccm (statt 1·6) erforderlich und für 2·5 %iges Blut nur 3 ccm (entsprechend einer andern Versuchsreihe). Die für vollständige Hämolyse notwendige Toxinmenge wächst in grober Annäherung im Verhältnis der Quadratwurzel der Blutmenge.

Reaktionsgeschwindigkeit der Hämolyse.

Um etwas tiefer in die vielen merkwürdigen Erscheinungen einzudringen, die mit dem Vorgang der Hämolyse verbunden sind, wurde eine Versuchsreihe in Angriff genommen bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit oder, genauer gesagt, bezüglich der Zeit, innerhalb deren die Hämolyse bis zu einer bestimmten Stufe fortschreitet. Zu diesem Zwecke wandten wir zwei verschiedene Methoden an. Nach der ersten liessen wir das Lysin eine bestimmte Zeit und bei bestimmter Temperatur auf eine 2·5 %ige Blutlösung in Rohrzucker einwirken. Nachher wurde das Gefäss abgekühlt, der Inhalt zentrifugiert und der Grad der Hämolyse aus der Farbe der Flüssigkeit bestimmt. In diesem Falle kann man bedeutend stärkere Lösungen von Toxin als bei dem gewöhnlichen Verfahren anwenden.

Der Überschuss an Toxin ist hier so gross, dass seine Menge während des ganzen Vorganges für konstant angesehen werden kann. Wie oben bereits festgestellt, können 10 ccm einer 2·5 %igen Blutlösung

0·04 ccm einer 0·1-norm. NH_3- oder $NaOH$-Lösung binden. Die in diesen Versuchen angewandten Mengen sind, wie unten gezeigt wird, viel grösser, so dass ohne grosse Fehler die aktiven Mengen der Base als konstant angesehen werden können. In allen in Rechnung gezogenen Fällen ist die unwirksame Menge von dem angewandten Betrage abgezogen worden.

Anderseits aber nimmt die nicht hämolysierte Blutmenge während der Reaktion ab. Man kann natürlich annehmen, dass die in der Zeiteinheit umgewandelte Menge dem Betrag der vorhandenen Blutkörperchen proportional ist. Wird daher die Zahl dieser für den Beginn der Reaktion willkürlich $= 100$ gesetzt, und beträgt diese Menge in einem gegebenen Augenblick $100 - x$, so gilt die folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K(100 - x),$$

oder integriert:

$$\log \frac{100 - x_0}{100 - x_1} = K_1(t_1 - t_0).$$

Bei allen Berechnungen der Reaktionsgeschwindigkeit, die mittels der ersten Methode ausgeführt worden sind, haben wir uns dieser Gleichung bedient. Hierbei ist der gewöhnliche Logarithmus angewandt worden, so dass K 2·3025 mal so gross als K_1 ist. Als Beispiel seien hier einige Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit mit Ammoniak bei 37° angeführt.

A. 0·75 ccm $^1/_{30}$-norm. NH_3.

t	13	27	51	82 Min.
$100 - x$	97	89	62	25%
K_1	0·0010	0·0019	0·0047	0·0073

B. 0·5 ccm $^1/_{10}$-norm. NH_3.

t	6	14	23	31 Min.
$100 - x$	97	82	60	35%
K_1	0·0022	0·0062	0·0096	0·0147

C. 1 ccm $^1/_{10}$-norm. NH_3.

t	5	9	15	19 Min.
$100 - x$	91·5	80	57	44%
K_1	0·0077	0·0107	0·0163	0·0187

D. 2 ccm $^1/_{10}$-norm. NH_3.

t	2·25	6·2	8·2 Min.
$100 - x$	88	70	59%
K_1	0·026	0·025	0·028.

Aus diesen Beispielen geht hervor, dass K_1 gewöhnlich während des Vorganges sehr rasch anwächst. Nur im letzten Falle ist K_1 nahe

konstant und dies wohl infolge gewisser Versuchsfehler. Man kann sich leicht vorstellen, dass dieses Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit von dem Umstand abhängt, dass die Zellmembranen der roten Blutkörperchen zerstört sein müssen, bevor die Hämolyse eintreten kann. Im Beginn findet überhaupt keine Hämolyse statt. Nach und nach werden die am leichtesten zugänglichen (an Alkali oder Lysin gebundenen) Blutkörperchen hämolysiert und später die widerstandsfähigsten, deren Membranen nur nach langer Einwirkung des Toxins zerstört sind. In der Chemie begegnen uns verschiedene ähnliche Erscheinungen, besonders wenn Lösungen auf feste Körper einwirken, und man sagt dann, dass eine gewisse Induktionszeit notwendig ist, bevor der Angriff erfolgt. Physiker finden es oft schwierig, ein Verständnis für diese Induktionszeit zu gewinnen. In dem vorliegenden Falle ist es leicht erklärlich, warum eine Induktionszeit vorhanden sein muss; diese würde hier der für die Zerstörung der Zellmembranen nötigen Zeit entsprechen.

Um den Zusammenhang zwischen der Toxinkonzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit aufzuklären, mussten wir darum in der Weise vorgehen, dass wir uns vergewisserten, ob eine bestimmte Menge von Toxin denselben Grad der Hämolyse während einer bestimmten Zeit hervorruft, wie die halbe Menge in der doppelten Zeit. Nach den obigen Zahlen scheint es, als ob dies in grober Annäherung der Fall wäre. Wie oben (Seite 13) muss auch hier für die Veränderung des Volumens durch die Zugabe von Toxin eine Korrektion angebracht werden. Nachdem wir angenommen haben, dass die Reaktion auch im geraden Verhältnis zur Blutmenge fortschreitet, müsste die Korrektion ebenso auf die Berechnung der Blutkonzentration wie auf die des Lysins angewandt werden. Wenn die Konzentration und die Reaktionsgeschwindigkeit einander proportional sind, müssten im vorliegenden Falle die Versuche, welche denselben Grad der Hämolyse aufweisen, nicht in umgehrtem Verhältnis wie $1:2:4:8$ stehen, sondern im Verhältnis $(1:1{\cdot}075^2):(2:1{\cdot}05^2):(4:1{\cdot}10^2):(8:1{\cdot}20^2) = 0{\cdot}865:1{\cdot}814:3{\cdot}345:5{\cdot}554 = 6{\cdot}4:3{\cdot}06:1{\cdot}66:1$.

Durch die Korrektion für die Menge des chemisch gebundenen Ammoniaks ändern sich diese Zahlen um in $7{\cdot}64:3{\cdot}33:1{\cdot}73:1{\cdot}02 = 1:0{\cdot}44:0{\cdot}23:0{\cdot}133$.

Durch einfache Interpolation mit Hilfe der obigen Ziffern wird gefunden, dass die folgenden Stufen der Hämolyse die unten genannten Zeiten erfordern.

x	3	10	20	30	40%
A.	13	26	35	44	53

B.	6 (5·7)	10 (11·5)	15 (15·4)	18 (19·4)	23 (23·3)
C.	—	5·5 (6·0)	9 (8·0)	12 (10·1)	14 (12·2)
D.	—	1·8 (3·5)	4 (4·7)	6·2 (5·9)	8 (7·1)

In Parenthese sind Zahlen bemerkt, die unter den folgenden Voraussetzungen berechnet sind: Proportionalität zwischen Hämolyse und den Mengen von Ammoniak und Richtigkeit der Beobachtungen in der ersten Reihe (*A*). Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten ist in Anbetracht der grossen Versuchsfehler sehr gut. Die grössten Abweichungen bestehen zwischen den ersten Zahlen in der *D*-Reihe. Es hat nichts Überraschendes, dass infolge der für die Kühlung erforderlichen Zeit ziemlich bedeutende Fehler in der Zeitbestimmung sich einschleichen können.

In dem Falle von Natriumhydroxyd und $x = 6$ werden die folgenden Zeiten: 20·5, 9·8 und 4·2 Minuten für die Zugabe von 0·15, 0·3 und 0·6 ccm von 0·5-norm. *NaOH* bei 37° gefunden. Die berechneten Werte sind (20·5), 10·2 und 5·3. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Was für Ammoniak gesagt ist, gilt auch für Lysin. Der Betrag der Umsetzung wächst mit der umgewandelten Menge.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate einiger Versuche bei 20° verzeichnet; die Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie in der obigen Tabelle für Ammoniak.

		x =	7	13	20	30
A.	10 ccm Blut + 0·3 ccm 0·2% Lysin		11	17	25	30
B.	„ + 0·6 „		5 (6·8)	7·5 (9·0)	10·2 (13·2)	15·5
C.	„ + 1·0 „		„	4 (5·8)	5·9 (8·5)	9·2 (10·0)

Unter der Voraussetzung, dass kein Lysin durch die Körperchen gebunden wird (eine Voraussetzung, die sicher nicht zutrifft) sollten die Zeiten in dem Verhältnis 1:0·53:0·442 stehen. Wie aus den Zahlen in Parenthese hervorgeht, die in dieser Weise berechnet wurden, schreitet die Reaktion bei höhern Konzentrationen schneller vorwärts, als unter der Annahme der Proportionalität zu erwarten wäre. Die Abweichungen sind jedoch nicht so gross, um erhebliche Zweifel bezüglich der Gültigkeit des Gesetzes der Proportionalität in diesem Falle zu gestatten. Es dürfte richtiger sein, anzunehmen, dass ein Teil des Lysins durch die Blutkörperchen chemisch gebunden wird. Aber auch in dem Falle von Ammoniak und Natriumhydroxyd reagieren grössere Mengen etwas rascher als nach dem Gesetz der Proportionalität zu erwarten wäre. Diese Abweichung ist wahrscheinlich durch das Versuchsverfahren bedingt.

Da in diesem Falle von Lysin ebensowohl dieser Umstand wie die chemische Bindung wirksam sind, so ist die Abweichung hier grösser als bei den Alkalien.

Wir können nun eine Vorstellung über die Ursachen der oben erwähnten Gesetzmässigkeit gewinnen, dass die hämolysierte Blutmenge innerhalb bestimmter Grenzen dem Quadrat der Toxinmenge proportional ist. Man könnte dies vielleicht zunächst als einen Hinweis darauf betrachten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem Quadrat der Toxinmenge proportional sei, während wir eben fanden, dass sie der ersten Potenz proportional ist.

Nehmen wir als Beispiel die Reihe C in dem Falle von Ammoniak, so sehen wir, dass eine Proportionalität zwischen der Geschwindigkeitskonstante K_1 und der Quadratwurzel der umgewandelten Menge x besteht.

Die folgenden Zahlen geben die entsprechenden Werte:

t	5	9	15	19 Min.
x	8·5	20	43	56 %
K_1	0·0077	0·0107	0·0163	0·0187
$10^3 K_1 : \sqrt{x}$	2·64	2·40	2·49	2·50

Natriumhydroxyd (0·3 ccm einer 0·05-norm. Lösung zu 10 ccm Blutlösung) gibt bei 37° die folgenden Werte, die, wenn sie auch der genannten Regel nicht so genau wie die in der obigen Tabelle folgen, doch in Betracht der ziemlich grossen Versuchsfehler derselben nicht widersprechen.

t	17	22	27 Min.
x	7	18	35%
K_1	0·00185	0·00392	0·00693
$10^3 K_1 : \sqrt{x}$	0·70	0·92	1·17

In dem Falle von Tetanolysin (0·6 ccm 0·2% Lysin) bei 20° sind die gefundenen und berechneten Werte folgende:

t	5	9	11·5	15 Min.
x	7	17	24	30%
K_1	0·0063	0·00899	0·01036	0·1034
$10^3 K_1 : \sqrt{x}$	2·38	2·18	2·12	1·89

Alle diese Versuchsreihen stimmen mit der obigen Regel in Ansehung der Versuchsfehler überein. (Um Missverständnisse zu vermeiden, erwähnen wir hier, dass eine grosse Zahl Versuchsreihen, welche weiter unten mitgeteilt werden, von dieser Regel abweicht.)

Es ist kein Zufall, dass die Konstante K_1 in der Natriumreihe schneller als im Verhältnis zu $\sqrt{x}$ wächst, während Ammoniak genau dieser Regel folgt, und dass Lysin eine Abweichung in umgekehrter Richtung gegenüber $NaOH$ zeigt (siehe Seite 15).

Wenn die umgesetzte Menge in jedem Augenblick der Quadratwurzel aus der umgewandelten Menge proportional wäre, so würde in dem

Falle von kleinen x-Werten, wobei $100 - x$ angenähert als konstant angesehen werden kann, die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = Ka\sqrt{x}$$

ausgedrückt, wobei a die Toxinmenge bedeutet; hieraus folgt:

$$\sqrt{x} = 2Kat;$$

die umgewandelte Menge sollte darnach sowohl dem Quadrat der Reaktionszeit wie dem Quadrat der Menge aktiven Toxins proportional sein. Beide Beziehungen sind nur annähernd erfüllt, namentlich die erste. Dies gibt für die drei zuletzt erwähnten Reaktionsgeschwindigkeiten die folgenden Werte für $t : \sqrt{x}$.

					Mittel
Ammoniak	1·7	2·0	2·2	2·5	2·1
Natriumhydroxyd	6·4	6·4	5·2	4·7	5·7
Lysin	1·9	2·2	2·4	2·7	2·3

In allen drei Fällen kommen Abweichungen vom Mittel bis zu 20% vor. Auf jeden Fall aber haben diese Regeln einen bestimmten Wert für Interpolationszwecke.

Dies liefert ein gutes Beispiel einer Reaktionsgeschwindigkeit, die, während einer bestimmten Zeitdauer beobachtet, dem Quadrat der aktiven Toxinmenge proportional zu sein scheint, in Wirklichkeit jedoch der ersten Potenz derselben proportional ist. Dieser Fall erschien uns von genügendem Interesse, um die eingehende Analyse, wie sie oben gegeben wurde, zu rechtfertigen.

Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine interessante Frage. Bei gewöhnlichen chemischen Vorgängen wächst die Reaktionsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur für jede 10° in einem Verhältnis, das zwischen 1·93:1 (in dem Fall der Verseifung von Äthylacetat durch starke Basen) und 4·2:1 (in dem Falle der Inversion des Rohrzuckers) liegt.

Bei diesen Versuchen war es unumgänglich notwendig, darauf zu achten, dass dasselbe Blut für höhere und niedere Temperaturen angewandt wurde. Die folgenden Daten zeigen das Anwachsen des Betrages der Umsetzung (für 2·5% Blut).

Tabelle 8.

Hämolysierende Substanz	Temperaturintervall	Zunahme	Zunahme für 10°
0·5 ccm $^1/_{10}$-norm. NH_3	3·5° — 37° = 33·5°	29·8 : 1	2·76 : 1
0·5 ccm $^1/_2$- „ $NaOH$	22·4° — 37° = 14·6°	4·4 : 1	2·76 : 1
0·2 ccm 0·2% Lysin	20° — 37° = 17°	6·6 : 1	3·04 : 1

Die Zahlen zeigen, dass die Zunahme für Ammoniak und Natriumhydroxyd dieselbe ist; für Tetanolysin ist sie etwas grösser. Alle drei Werte liegen innerhalb der Grenzwerte für andere chemische Reaktionen, mit denen darum in dieser Beziehung die Hämolyse übereinstimmt.

Eine andere interessante Angelegenheit ist die relative Reaktionsgeschwindigkeit von Natriumhydroxyd und Ammoniak. Wären es die Hydroxylionen, welche die Blutkörperchen angreifen, so müsste man erwarten, dass eine bestimmte Menge Natriumhydroxyd schneller reagierte (bei den angewandten Verdünnungen zehn- bis zwanzigmal) als ein äquivalenter Betrag von Ammoniak. Weit entfernt davon, dass es sich so verhielte, reagiert im Gegenteil Ammoniak mehr als zweimal (2·24) so schnell; drei verschiedene Versuche zeigten die Verhältnisse 1·93, 2·00 und 2·78 in dem Falle von 0·01-norm. Lösung. In dieser Konzentration enthält Natriumhydroxyd etwa 20mal soviel Hydroxylionen als die äquivalente Menge Ammoniak. Dies zeigt deutlich, dass in diesem Falle nicht die Hydroxylionen den aktiven Körper bilden. Zu derselben Schlussfolgerung gelangen wir durch die Tatsache, dass die Wirkung von Ammoniak der Konzentration desselben proportional ist und nicht der Quadratwurzel hieraus; ebenso verhält es sich mit Natriumhydroxyd. Wahrscheinlich beteiligen sich in diesem Falle sowohl die dissociierten wie die nicht dissociierten Molekeln an der Hämolyse.

Die meisten Versuche bezüglich der Hämolyse sind ausgeführt worden, indem die mit 2·5% Blut in Salzlösung gefüllten Rohre 1 Stunde lang einer Temperatur von 37° ausgesetzt und nachher in einem Eisschrank 20 Stunden abgekühlt wurden. Es erschien uns darum angebracht, den Einfluss der Erwärmungszeit (auf 37°) auf die in solcher Weise ausgeführten Versuche zu studieren. Wie aus dem obigen Beispiel hervorgeht, ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Eisschrank (bei 6—7°) etwa $^1/_{20}$ von der bei 37°. Während weniger Stunden setzen sich jedoch die Blutkörperchen zu Boden und verhindern so eine weitergehende Hämolyse.

In einigen Versuchen liessen wir deshalb die Teströhren eine bestimmte Zeit (von 0—200 Minuten in den verschiedenen Versuchen) im Wasserbad bei 37° stehen und brachten sie dann in eine Kältemischung, in der sie sich rasch auf 0° abkühlten, worauf sie etwa 20 Stunden in den Eisschrank gesetzt wurden. Man findet, dass die Hämolyse durch *NaOH* nahezu unabhängig von der Zeit der Erwärmung auf 37° ist. Bei sehr niedrigen Konzentrationen wächst die Hämolyse mit der Zeit. Für Ammoniak ist diese Zunahme allgemein

etwas grösser und auch bei grössern Konzentrationen merklich. Bei Tetanolysin tritt die Zunahme bei allen mittlern Konzentrationen stark hervor.

Dies scheint zu zeigen, dass es der hydrolysierte Teil der Verbindung der drei Lysine ist, dessen Einwirkung mit dem Ansteigen der Temperatur wächst. Wahrscheinlich nimmt diese Hydrolyse mit steigender Temperatur zu, und dies ist in höchstem Masse bei der am leichtesten hydrolysierten Verbindung — der des Tetanolysins — der Fall und in geringstem Grade bei der stabilsten Verbindung — der des Natriums. Der grösste relative Einfluss der Temperatur ist in dem Falle geringer Konzentrationen von Tetanolysin zu finden.

Wirkung von Salzen auf die Hämolyse.

Fremdstoffe haben gewöhnlich einen Einfluss auf die Hämolyse; in den meisten Fällen ist diese Wirkung gering. In gewissen Fällen ist sie anderseits ausserordentlich stark, wie z. B. in dem Falle von Normalserum, das auf Tetanolysin einwirkt, und in dem Falle von Ammoniumsalzen bei Ammoniak. Da diese Einwirkung teilweise von grosser praktischer Bedeutung und im ganzen sehr wichtig für das Verständnis der Hämolyse ist, so haben wir solche Fälle aufzusuchen uns bemüht, auch wo sie nicht ganz offenkundig waren. Es ist zu beachten, dass die Zugabe von Salzen die Absetzung der Blutkörperchen beschleunigt, wodurch offenbar die hämolytische Wirkung abgeschwächt wird. Aus diesem Grunde sind an dieser Stelle auch einige Kontrollversuche durch Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit ausgeführt worden; diese haben in den wichtigsten Beziehungen die auf gewöhnliche Weise erhaltenen Resultate bestätigt (siehe unten).

Wir beginnen mit der Untersuchung der Einwirkung von Salzen auf Basen. Bei diesen Versuchen musste das Blut frei von Salzen sein; es wurde darum in einer Lösung von Rohrzucker emulsioniert. Aus den ersten Versuchen ging hervor, dass Blut in Rohrzuckerlösung durch Basen stärker hämolysiert wird als in der Salzlösung. Sicher schränken die Salze die Wirkung der Basen ein, wie der folgende Versuch zeigt. Die Lösungen der zugefügten Basen waren alle $^1/_{80}$-norm. in Bezug auf die Base, enthielten aber verschiedene Mengen von Salz. Die erste Spalte in jeder Reihe gibt wie gewöhnlich die Menge der Lösung, zugefügt zu 10 ccm Blutlösung. Die andern Spalten zeigen den Grad der Hämolyse an.

Die Bedeutung der Zeichen ist folgende: *Na, O* ist reine $^1/_{80}$-norm. *NaOH*-Lösung; *Na*, 50 *C* ist eine Lösung, $^1/_{80}$-norm. in Bezug auf Na-

triumhydroxyd, aber ausserdem 0·5-norm. in Bezug auf $NaCl$, $10\,C$ und $2\,C$ bedeutet 0·1 und 0·2-norm. $NaCl$, $50\,S$ und $10\,S$ 0·5 und 0·1-norm. Na_2SO_4.

Tabelle 9.

Zugefügte Menge	*Na*, *O*	*Na*, 2*C*	*Na*, 10*C*	*Na*, 50*C*	*Na*, 10*S*	*Na*, 50*S*
1·5 ccm	100*	—	100*	90	100*	75
1·0	100*	—	90	27	90	60
0·8	90	—	79	18	79	8
0·5	79	33	12	3	12	3
0·4	71	30	8	2	4	—
0·3	12	6	3	1	—	—
0·25	6	3	2	1	—	—
0·2	3	2	1	1	—	—

In der folgenden Tabelle haben die Zeichen dieselbe Bedeutung; aus leicht verständlichen Gründen wurden zu jeder Base nur Salze des entsprechenden Metalls hinzugefügt.

Tabelle 10.

Zugefügte Menge	*K*, *O*	*K*, 2*C*	*K*, 10*C*	*K*, 40*C*	*Li*, *O*	*Li*, 10*S*	*Li*, 50*S*
1·5 ccm	100*	—	100*	90	—	100*	90
1·0	100*	—	90	49	—	90	49
0·8	90	—	60	18	—	90	—
0·5	77	60	18	4	85	20	11
0·4	70	28	7	2	63	7	—
0·3	10	6	6	1	17	6	—
0·25	6	3	3	1	8	—	—
0·2	3	1	2	1	3	—	—

Die drei Basen $NaOH$, KOH und $LiOH$ können, wenn äquivalente Mengen genommen werden, hinsichtlich ihrer Wirkungsfähigkeit (in Anbetracht der Versuchsfehler) als gleich angesehen werden; und ebenso bewirken hier alle Salze, in äquivalenten Mengen zugefügt, die gleiche Verminderung der Hämolyse. Dies rührt höchstwahrscheinlich daher, dass diese Basen einerseits und ihre Salze mit denselben Säuren anderseits sehr nahe in gleichem Umfange dissociiert sind. Die Einwirkung der Salze ist, obgleich ziemlich gering, noch merklich in so kleinen Mengen wie 0·02-norm. Lösung, was bei Verdünnung mit einer 50fachen Menge der Blutmischung einer 0·0004-norm. Salzlösung entspricht. In allen Fällen, selbst bei den verdünntesten Salzlösungen, ist wenigstens 1·6mal soviel Salz als Base (äquivalent) anwesend. Eine 0·0008-norm. Salzlösung (bei Zugabe von 0·04 ccm einer 0·02-norm. Salzlösung) scheint die Wirkung des Alkalis um etwa 20% zu vermindern (d. h. die Wirkung des Alkalis ist auf 80% der frühern Stärke herabgesetzt).

0·004-norm. Salzlösung (0·04 ccm einer 0·1-norm. Lösung) vermindert die Einwirkung um etwa 40% und 0·02-norm. Lösung (0·4 ccm einer 0·5-norm. Salzlösung) um etwa 60% — alle 0·0003-norm. in Bezug auf die Base.

Die Einwirkung des Salzes wächst durchaus nicht proportional seiner Menge, sondern bedeutend langsamer, ungefähr der Kubikwurzel aus der Salzmenge entsprechend. Der Vorgang ist sehr ähnlich der Abnahme des Dissociationsgrades von Salzen bei Zufügung weiterer Salzmengen, d. h. bei höherer Konzentration, aber die Erscheinung ist viel ausgeprägter. Es ist ungefähr das, was nach dem Gesetz von Ostwald hinsichtlich des Dissociationsgrades der Salze sehr vielwertiger Säuren zu erwarten ist.

Noch stärker ist die Einwirkung von Ammoniumsalzen, wie folgende Zahlen zeigen.

Tabelle 11.

Betrag in ccm	NH_3, O	NH_3, $4S$	NH_3, $10S$	NH_3, $50S$	NH_3, $10C$	NH_3, $50C$
2·0	—	—	79	6	49	7
1·5	—	—	70	3	49	6
1·0	100*	—	41	2	41	2
0·8	90	—	27	1	37	2
0·6	—	—	9	—	27	1
0·5	79	60	6	—	3	—
0·4	52	24	5	—	1	—
0·3	24	16	3	—	—	—
0·25	12	10	2	—	—	—
0·2	4	—	—	—	—	—

Die Wirkung äquivalenter Mengen Sulfat und Chlorid kann in Ansehung der Versuchsfehler als gleich angesehen werden. Auch der Dissociationsgrad dieser Salze ist bei so starken Verdünnungen, wie sie hier angewandt wurden, annähernd der gleiche. Obgleich es scheinen könnte, als ob das Sulfat in der Konzentration 0·1-norm. eine schwächere Wirkung als das Chlorid hätte, ist doch bei 0·5-norm. Lösungen eher das Gegenteil der Fall, und der Unterschied muss ohne Zweifel den Versuchsfehlern zugeschrieben werden. Wir benutzen daher im folgenden die Mittelwerte für Sulfat und Chlorid. Die Wirkung, sehr verdünnter 0·0016-norm. Ammoniumsalzlösungen (Zufügung von 0·4 ccm 0·04-norm. Salzlösung) ist nicht stärker (25%) als bei den entsprechenden Lösungen der Salze der starken Alkalien, wie die Reihe mit 0·04-norm. $(NH_4)_2SO_4|2$ zeigt. Wenn wir einen Teil einer 0·1-norm. Ammoniumsalzlösung in 6 Teilen der Blutmischung (2 ccm zu 10 ccm Blutemulsion) anwenden — also eine 0·016-norm. Lösung — so ist die

hämolytische Wirkung sehr stark herabgesetzt; sie ist dann nicht grösser als die einer viermal geringern Ammoniakmenge. Geben wir nur die Hälfte dieser Ammoniumsalzmenge hinzu (0·008-norm. = Zugabe von 1 ccm 0·1-norm. Salzlösung), so ist die Wirkung auf etwa $^1/_3$ herabgesetzt, und wenn wir $^1/_4$ dieser Salzmenge hinzufügen (0·004-norm. = 0·5 ccm 0·1-norm. Salzlösung) so ist die Wirkung auf etwa $^2/_5$ gebracht. Bei einer 0·06-norm. Salzlösung (1·5 ccm 0·5-norm. Salzlösung) fällt die Wirkung auf $^1/_7$.

Wir können diese Werte in folgende Reihe bringen, wobei S die zugefügte Menge des Ammoniumsalzes bedeutet.

S	0·0016	0·004	0·008	0·016	0·06
Reduktion	0·75	0·4	0·3	0·25	0·14

Für geringe Salzmengen scheint die Wirkung des Ammoniaks nahe in geometrischer Progression abzunehmen, wenn die Salzmenge in arithmetischer Progression zunimmt.

Die Einwirkung ist etwa von demselben Charakter, aber bei höhern Konzentrationen beträchtlich stärker, als bei den Salzen der festen Alkalien; sie ist jedoch noch viel geringer als der Einfluss von Ammoniumsalzen auf die Stärke des Ammoniaks. In diesem Falle würde die grösste Menge zugefügten Salzes den Dissociationsgrad von $^1/_{880}$-norm. Ammoniak auf etwa $^1/_{200}$ herabsetzen, wie aus der Dissociationskonstante des Ammoniaks bei 25° ($K = 23 \cdot 10^{-6}$) berechnet werden kann.

Um eine Abnahme von dem oben angegebenen Betrage zu erhalten, würde in dem Fall der Verbindung von Natriumhydroxyd oder Ammoniak mit den Blutkörperchen eine Dissociationskonstante von der Grösse $K = 2 \cdot 10^2$, bezw. $4 \cdot 10^3$ erforderlich sein. Konstanten von dieser Grösse zeigen die Chlorphtalsäure und die Trichlormilchsäure, die zu den stärksten organischen Säuren gehören.

Auch auf Tetanolysin üben die Salze eine, wenn auch geringe Einwirkung aus. Dies geht daraus hervor, dass die Wirkung von Tetanolysin in Salzlösung stärker als in Zuckerlösung ist. Geringe Mengen haben keinen merklichen Einfluss, wie aus dem folgenden Beispiel ersichtlich ist. Die Versuche wurden ausgeführt, indem zu Tetanolysin Natriumchlorid und Natriumsulfat (in 0·9 und 0·2-norm. Lösungen) und Ammoniumsulfat (in 0·75-norm. und 0·2-norm. Lösung) gegeben wurde. Die Wirkung geringer Mengen ist unmerklich; die Unterschiede sind hier kleiner als die Versuchsfehler. Die Wirkung äquivalenter Mengen der drei Salze ist nahe dieselbe und beträgt etwa 50% in einer 0·04-norm. Lösung. Eine Salzlösung von der Stärke 0·01-norm. oder weniger hat keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss.

Der Gehalt des Lysins in den zugegebenen Lösungen war 0·2% (= Zugabe von 0·5 ccm 0·9-norm. Salzlösung zu 10 ccm Blutemulsion).

Tabelle 12.

Menge in ccm	Lysin rein	Lysin + 0·9 $NaCl$	Lysin + 0·2 $NaCl$	Lysin + 0·9 $Na_2SO_4/2$	Lysin + 0·2 $Na_2SO_4/2$	Lysin + 0·75 $(NH_4)_2SO_4/2$	Lysin + 0·1 $(NH_4)_2SO_4/2$
1·0	15	25	13	27	12	—	—
0·7	10	17	8	24	7	—	—
0·5	5	10	5	16	5	8	7
0·3	2	5	3	6	5	4	2
0·2	1	3	2	4	4	2	1

Es ist merkwürdig, dass die hämolytische Wirkung der drei Lysine in Mischung geringer ist, als der berechnete Mittelwert beträgt. Dies gilt besonders für Mischungen von Tetanolysin und Natriumhydroxyd. In der folgenden Versuchsreiche wurden zu 10 ccm 2·5% Blut, verdünnt mit Natriumchlorid, gleiche Mengen von 0·1% Tetanolysin, $^1/_{60}$-norm. $NaOH$ und $^1/_{60}$-norm. NH_3, sowie von Mischungen dieser drei Lösungen zugefügt (50% von jeder).

Tabelle 13.

Menge in ccm	A. Lysin	B. $NaOH$	C. NH_3	D=$\frac{A.+B.}{2}$	E=$\frac{A.+C.}{2}$	F=$\frac{B.+C.}{2}$
1·0	14	22	22	5	8	8
0·7	9	18	10	4	3	6
0·5	5	6	5	2	3	3
0·4	3·5	1	2	1	2	3
0·3	1·7	0·5	1	1	1·5	2
0·2	1	0·3	0·5	0·5	1	1·5

Die Werte in den Spalten *D*, *E* und *F* sind beträchtlich niedriger als die für beide Komponenten, wenn wir die drei letzten ganz unzuverlässigen Werte in der *F*-Reihe ausser acht lassen. Ähnliche Versuche mit Blut, das mit Zuckerlösung verdünnt wurde, gaben dieselben Ergebnisse. Durchschnittlich ist die hämolytische Wirkung ziemlich von derselben Stärke, wie die Summe der hämolytischen Wirkungen, die die zwei Körper für sich allein in der Lösung ausüben würden. Der erste Wert in der Reihe *D* ist nicht grösser als in dem Falle der halben Konzentration von Natriumhydroxyd oder Tetanolysin für sich, oder, mit andern Worten, die Wirkung ist eben so gross, als wenn nur ein Bestandteil zugegen wäre. Dieser niedrige Wert mag vielleicht von einem Zufalle herrühren. Ein Lysin scheint diejenigen Blutkörperchen nicht aufzulösen, welche mit einem andern Lysin verbunden sind.

Wirkung von Eiweisskörpern.

Die hämolytische Wirkung von Basen wird in sehr beträchtlichem Grade vermindert, wenn Normalserum hinzugefügt wird. Verschiedene Arten von Serum scheinen in ungleicher Weise zu wirken. Wir haben zwei verschiedene Arten angewandt, eine als „égoutteur" bezeichnete, und ein anderes direkt vor dem Versuch hergestelltes Serum. Das erstere ist in der Tabelle mit *A*, das andere mit *B* bezeichnet. Die Versuche wurden mit Lösungen ausgeführt, die in Bezug auf Natriumhydroxyd oder Ammoniak $^1/_{40}$-norm. waren. Die konzentriertesten zugesetzten Lösungen (I.) enthielten 87·5% Serum, die folgenden (II.) 37·5% und die schwächsten (III.) 15%. Es wurden auch noch schwächere Lösungen angewendet, aber ohne Erfolg.

Tabelle 14.

Menge in ccm	$^1/_{40}$-norm. *NaOH*	*A* III	*A* II	*A* I	*B* III	*B* II	*B* I
1·0	100*	60	60	47	60	27	7
0·8	75	53	40	37	40	22	4
0·6	41	40	18	25	20	15	2
0·5	27	22	15	22	12	4	1
0·4	7	7	7	10	5	1	0·7
0·3	1	—	—	—	—	—	—
	$^1/_{40}$-n. NH_3						
1·0	60	45	40	33			
0·8	45	40	33	30			
0·6	22	27	27	27			
0·5	13	12	15	16			
0·4	4	5	5	—			
0·3	1	—	—	—			

Es scheint, dass die Wirkung des Serums *B* viel stärker als die des Serums *A* ist; und die Wirkung auf Natriumhydroxyd ist stärker, als die auf Ammoniak. In dem Falle der Lösung *A* III ist die Abnahme sehr unbedeutend, und zwar beim Ammoniak kaum erkennbar, während sie beim Natriumhydroxyd etwa 10% (bei Zugabe der grössten Mengen) beträgt. Für die Lösung *A* II ist die Abnahme bei den stärksten Konzentrationen im Falle von $NaOH = 25\%$, für $NH_3 = 15\%$; bei schwächern Konzentrationen (0·5 ccm) ist sie für $NaOH = 10\%$, für NH_3 kaum erkennbar. Die stärksten Lösungen von *A* I zeigen eine Abnahme von etwa 40% für *NaOH* und 25% für NH_3. Die stärksten Lösungen von *B* III schwächen um 25% ab, die stärksten von *B* II um 50% und die stärksten von *B* I bis zu 60%. Die stärksten Lösungen entsprechen nach der Vermischung mit Blut einem Serumgehalt von 1·4,

3·4 und 8% der ganzen Flüssigkeit. Die Wirkung ist demnach verhältnismässig gering.

Dies ist noch in höherm Grade bei Eieralbumin der Fall. Für die folgenden Versuche wurden, wie für die vorausgehenden, $^1/_{40}$-norm. Lösungen der Basen angewendet, zu welchen 15, bezw. 33% frisches Eieralbumin hinzugefügt wurde. Wie gewöhnlich benutzten wir eine 2·5%ige Blutlösung in *NaCl*. Verdünntere Lösungen von Eieralbumin als die eben erwähnten haben keine merkliche Wirkung. Die stärkern Lösungen sind in der folgenden Tabelle mit I, die schwächern mit II bezeichnet.

Tabelle 15.

Menge in ccm	*NaOH*	*Na* II	*Na* I	NH_3	NH_3 II	NH_3 I
1·2	—	47	47	—	40	40
1·0	50	43	40	33	37	33
0·8	40	35	33	30	30	29
0·6	23	25	22	15	20	20
0·5	10	12	15	7	10	15
0·4	3	4	—	3	3	5
0·3	2	—	2	—	—	—

Auf Ammoniak hat das Eieralbumin keinen merklichen Einfluss; die Wirkung auf Natriumhydroxyd ist im Falle der Lösung I etwa 20%, in dem Falle der Lösung II noch geringer. Dies gilt für die höchsten Konzentrationen. Nach den Zahlen scheint es, als ob das Eieralbumin bei den niedrigsten Konzentrationen die hämolytische Wirkung ein wenig verstärkte. Dies rührt wahrscheinlich von der langsamern Absetzung der Blutkörperchen in den Lösungen her. Es ist darum sehr wahrscheinlich, dass ohne störende Einflüsse die erniedrigende Wirkung des Eieralbumins ein wenig grösser sein würde, als der Versuch zeigt.

Wahrscheinlich ist die Einwirkung des Albumins von genau derselben Natur, wie die des Normalserums. Es ist eine wohlbekannte Tatsache, dass die Albumine die Eigenschaft haben, sich sowohl mit Basen, wie auch mit Säuren verbinden zu können. Unzweifelhaft ist es diese Eigenschaft des Albumins, die hier in Betracht kommt. Ammoniak vermag sich, als eine verhältnismässig schwache Base, bei dieser Verdünnung nicht in merklichem Betrage zu verbinden, da seine Verbindungen bei so starker Verdünnung fast vollständig hydrolysiert sind.

Normalsera und besonders Serum *B* haben eine grössere Verbindungsfähigkeit als Eieralbumin. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass erstens dieselben als stärkere Säuren im Vergleich mit Eieralbumin anzusehen sind, und zweitens (und wahrscheinlich hauptsäch-

lich) dass jeder ccm des Serums mehr Valenzen zur Bindung von Basen enthält als 1 ccm des Eieralbumins. In diesem Zusammenhange sei erwähnt, dass Serum *B* sich in einem ziemlich vorgeschrittenen Zersetzungsstadium befand.

Die Albumine haben eine viel stärkere Fähigkeit, die hämolytische Wirkung des Tetanolysins als die von Basen ausgehende zu verringern. Bezüglich des Normalserums ist dies bereits wohl bekannt, und seine Wirkung ist mit der des Antitoxins verglichen worden, obgleich sie, wie weiter unten gezeigt wird, viel komplizierter ist.

Wir geben in der folgenden Tabelle die Resultate der Versuche mit Eieralbumin. An erster Stelle ist, wie in den frühern Tabellen, die Menge des zugefügten Toxins angeführt. In der ersten Reihe bestand dasselbe in 0·2% igem Lysin, in der letzten (sechsten) zur Hälfte aus 2% igem Lysin und zur Hälfte aus Eieralbumin; in der fünften Reihe betrug die Lysinmenge 1·5 ccm, die Albuminmenge 1 ccm, wozu 1·5 ccm Wasser gegeben wurde; in der vierten Reihe betrugen die entsprechenden Werte 1·5, 0·5 und 2 ccm; in der dritten 1, 0·2 und 2·8 und in der zweiten 1, 0·05 und 2·95.

Der leichtern Verständlichkeit halber ist die Menge des Lysins in Zahlenwerten von 1:100% von der ganzen Mischung (mit Blut, das durch Salzlösung verdünnt war) mit angeführt; die betreffenden Zahlen sind neben die den Grad der Hämolyse anzeigenden Werte in Klammern gestellt.

Tabelle 16.

Menge in ccm	Lysin	1·25 *A*	5 *A*	12·5 *A*	25 *A*	50 *A*
1·0	30 (1·8)	100* (4·5)	47 (4·5)	33 (6·7)	43 (6·7)	40 (9·0)
0·8	27 (1·47)	100* (3·7)	33 (3·7)	29 (5·5)	37 (5·5)	35 (7·4)
0·6	13 (1·12)	—	30 (2·8)	27 (4·2)	33 (4·2)	32 (5·6)
0·5	12 (0·95)	—	18 (2·4)	18 (3·6)	25 (3·6)	30 (4·7)
0·4	9 (0·77)	35 (2·0)	17 (2·0)	15 (3·0)	22 (3·0)	— (3·9)
0·3	—	27 (1·5)	—	—	—	—

Die letzten Werte für 1·25 *A* zeigen, dass Eieralbumin in einer Konzentration von 0·04% keinen merklichen Einfluss besitzt. Aus den mittlern Zahlen in der nächsten Spalte geht hervor, dass bereits 0·3%-iges Eieralbumin die Wirkung des Lysins in dem Verhältnis 2·8:1·8, d. h. etwa um 35% herabzumindern im stande ist. Die entsprechenden Ziffern in der nächsten Spalte zeigen, dass 0·75% iges Albumin die Wirkung des Lysins um etwa 67% herabsetzt. Die doppelte Menge des Albumins hat ziemlich die gleiche Wirkungsfähigkeit. Nach den Versuchen ist diese Wirkung sogar etwas geringer, was aber ohne Zweifel von

Versuchsfehlern herrührt. 2·5%iges Albumin bewirkt eine Abnahme im Verhältnis 4·7 : 1·8, d. h. um 62%.

Die hier festgestellten Tatsachen sind sehr charakteristisch. Die Wirkung vom Albumin ist in der Konzentration 0·04% nicht nachweisbar, sie nimmt dann sehr rasch mit der Konzentration zu, so dass sie bei 0·3% 35%, und bei 0·75% 64% beträgt, worauf sie nahezu konstant bleibt. Zwischen den Werten 0·3 bis 0·75% des Albumingehaltes wächst die herabsetzende Wirkung desselben in Anbetracht der Versuchsfehler ziemlich proportional der Albuminmenge.

Die Art und Weise, wie die Zahlen in diesen Reihen aufeinanderfolgen, ist auch sehr bemerkenswert. In der ersten Reihe, wo reines Tetanolysin angewandt wurde, folgen die Zahlen für die Hämolyse (mit Ausnahme der ersten) annähernd der Regel, dass die Hämolyse dem Quadrat der zugefügten Lysinmenge proportional ist. In der vierten Reihe dagegen (12·5 *A*) besteht anderseits nahezu Proportionalität zwischen der Toxinmenge und der Hämolyse, und in den letzten zwei Reihen ist die Zunahme der Hämolyse geringer, als sie nach der Proportionalität mit der Toxinmenge sein müsste.

Man könnte sich versucht fühlen, anzunehmen, dies rühre daher, dass bei unsern Versuchen die grössten Albuminmengen die grössten Toxinmengen begleiten. Jedoch wir haben oben gesehen, dass ausserhalb eines bestimmten Grenzwertes, der in diesem Falle überschritten war (Reihe 50 *A*) weitere Vermehrung des Albumingehaltes keinen merklichen Einfluss hat. In dieser Beziehung verhalten sich Albumin und Serum in gleicher Weise gegen Natriumhydroxyd und Ammoniak, d. h. die Wirkung auf höhere Konzentrationen des hämolysierenden Körpers ist verhältnismässig viel grösser als auf niedrige Konzentrationen. Es könnte darnach scheinen, als ob die Albumine die Festigkeit der chemischen Verbindung, welche die hämolysierenden Körper mit den Blutkörperchen eingehen, verringerten. Wir kommen auf diese Erscheinung weiter unten zurück.

Das Normalserum hat, wie bereits schon oben erwähnt, und wie die folgende Tabelle ausführlich zeigt, einen grossen Einfluss auf das Tetanolysin (Seite 38).

Wie gewöhnlich bei diesen Versuchen, wurde eine 2·5%ige Blutlösung in Salzwasser angewandt. Die Zahlen vor *S* geben an, wieviel Serum in 100000 Teilen der zum Blute gegebenen Flüssigkeit enthalten war. Bereits wenn das Serum einen Betrag von 1·3-Millionstel der Blutmischung beträgt (bei Zugabe von 0·1 ccm 0·013% Toxinflüssigkeit zu 10 ccm Blutemulsion), ist seine Wirkung zu erkennen. Die Wirkung

Tabelle 17.

Zugefügte Menge	0 *S*	13 *S*	27 *S*	81 *S*	310 *S*	870 *S*	1250 *S*	2500 *S*	6250 *S*	50000 *S*
2·0	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2
1·6	—	—	—	—	—	—	—	22	1	1
1·3	—	—	—	—	—	—	—	17	1	1
1·0	—	—	—	—	—	65	53	15	0·5	1
0·7	—	—	—	—	67	65	47	13	—	—
0·5	—	—	—	—	67	60	29	10	—	—
0·4	—	—	—	45	—	—	—	—	—	—
0·35	—	—	—	—	40	40	27	5	—	—
0·3	—	—	36	33	32	—	—	—	—	—
0·25	—	—	30	24	27	30	27	3	—	—
0·2	—	30	25	15	18	20	18	2	—	—
0·15	26	21	15	12	10	12	10	2	—	—
0·1	14	10	7	5	—	7	7	—	—	—
0·07	7	7	4·5	3	—	—	—	—	—	—
0·05	4	4·5	2	—	—	—	—	—	—	—
0·04	3	3	—	—	—	—	—	—	—	—
0·03	2	1·5	—	—	—	—	—	—	—	—
0·025	1·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—

nimmt nahe im Verhältnis der Serummenge zu, bis dieses den Wert 16-Millionstel erreicht hat (= 0·2 ccm einer 0·081 %igen Lösung). In diesem Falle beträgt die Herabsetzung der Wirksamkeit des Lysins gegen 50 %. Während der Serumgehalt von 16 auf 250-Millionstel steigt, bleibt die Wirkung annähernd konstant. Jedoch von 250-Millionstel ab macht sich der Einfluss des Serums in verstärktem Masse geltend.

Die Zahlen der letzten Spalte sind sehr unzuverlässig, weil die Blutlösung sich bei Zufügung grösserer Serummengen stark gelb färbt, und infolgedessen die Hämolyse viel grösser erscheint, als sie tatsächlich ist. Auch sind die Bestimmungen an sich ziemlich ungenau, wenn die Hämolyse nur so geringe Werte wie hier (unter 2) annimmt. In diesem Falle stellt es sich auch heraus, dass die Zunahme der Hämolyse mit Steigung der Toxinmenge immer geringer wird, je mehr Serum zugegeben wird.

Aus dieser Tatsache erhellt, wie notwendig es bei diesen Versuchen ist, das Normalserum von den Blutkörperchen durch gutes Auswaschen zu entfernen. Es wurde darum ein Versuch in der Weise angestellt, dass einerseits Blutkörperchen, die zweimal mit einer isotonischen *NaCl*-Lösung gewaschen und dann zentrifugiert worden waren, verwendet wurden, anderseits Blutkörperchen derselben Herkunft, aber nur zentrifugiert und nicht gewaschen. Der Unterschied trat deutlich hervor (gegen 30 %). Das Lysin wurde in 0·1 %iger, das Blut in 2·5 %iger Verdünnung angewandt.

Wir haben darum für unsere Versuche nur Blutkörperchen benutzt, die zweimal gründlich gewaschen waren.

Da das zu Ammoniak oder Natriumhydroxyd gefügte Albumin oder Serum eine ganz andere Wirkung zeigt, als wenn es zu Tetanolysin gegeben wird, so können wir nicht annehmen, dass diese Wirkung sich auf die Blutkörperchen bezieht, sonst müsste der Einfluss in beiden Fällen der gleiche sein. Wir sind darum zu der Annahme veranlasst, dass das Serum oder Albumin auf das Lysin oder irgend eine Verbindung desselben direkt einwirkt. Wie wir gesehen haben, verbindet sich das Tetanolysin wahrscheinlich mit den roten Blutkörperchen, und unter diesen Umständen ist es sehr wahrscheinlich, dass auch das Albumin oder Serum oder vielleicht einer seiner Bestandteile mit dem Tetanolysin zusammentritt, welches auf diese Weise abgeschwächt wird. Die Menge der gebildeten Verbindung des Tetanolysins ist annähernd proportional der zugefügten Albumin- oder Serummenge, jedoch nur bis zu einem bestimmten Punkte, wo praktisch alles Tetanolysin in die schwächer wirkende Verbindung eingetreten ist. Von diesem Punkte ab haben weitere Zugaben von Albumin keine merkliche Wirkung.

Anders verhält es sich mit dem Normalserum. Werden allmählich wachsende Mengen desselben zugefügt, so nimmt die hämolytische Kraft des Tetanolysins ab. Es ist merkwürdig, dass in dem Falle eines so hohen Betrages wie 1250 *S* diese Eigenschaft nicht mehr hervortritt wie in der obigen Tabelle. Dies rührt höchstwahrscheinlich von einem Zufall her, wie das folgende Experiment zeigt, dass mit 2·5% Blut, verdünnt mit 7·8% Rohrzuckerlösung, ausgeführt wurde.

Tabelle 18.

Menge in ccm	0 *S*	13 *S*	310 *S*	620 *S*	1250 *S*	2500 *S*	6250 *S*	50000 *S*
1·0	—	—	—	13	8	4	3·5	2
0·7	—	—	14	11	4	4	—	—
0·5	—	16	10	9	4	3·5	—	—
0·4	—	6	6	7	3·5	3·5	—	—
0·2	15	5	3	3	3	—	—	—
0·1	6	3	—	—	—	—	—	—
0·06	4	—	—	—	—	—	—	—

In diesem Falle ist die zweite Wirkung des Serums deutlicher zu erkennen als in dem vorigen Falle und tritt schon bei 620 *S* hervor.

Anderseits ist die vorige Tabelle instruktiver, so weit es sich um die Wirkung geringster Serummengen handelt. Hieraus geht hervor, dass Normalserum in grössern Mengen eine ausgesprochen neutralisierende Wirkung auf das Tetanolysin ausübt. Ein

Körper mit solchen Eigenschaften, das Antitetanolysin, soll unten noch behandelt werden. Das Normalserum kann man betrachten als zusammengesetzt aus einer geringen Menge von Antitoxin und grossen Mengen von Albumin.

Die Zugabe von Proteïden, einschliesslich des Normalserums, bewirkt also eine Herabminderung der Hämolyse. Dieselben verhalten sich so, als ob sie sich teilweise mit den Basen und mit dem Tetanolysin verbänden, wodurch schwächer wirkende hämolysierende Mittel zu stande kommen. Es ist darnach für alle diese hämolytisch wirkenden Proteïnverbindungen charakteristisch, dass die Zunahme der Hämolyse mit wachsenden Mengen des hämolysierenden Körpers weniger geschwind fortschreitet als für die reinen Basen oder Lysin. Diese Wirkung nimmt, wie zu erwarten, mit der Menge des Proteïds zu.

Übersicht über die Wirkung von Neutralkörpern.

Oben hat es sich um die Wirkung einiger sogenannter Neutralkörper auf die Hämolyse gehandelt. Diese Wirkung ist in verschiedenen Fällen sehr abweichend und muss darum verschiedenen Ursachen zugeschrieben werden.

Was die Wirkung von Neutralsalzen auf die starken Basen anlangt, so ist diese in allen Fällen für äquivalente Mengen ähnlich. Dieses Verhalten wird am leichtesten durch die Annahme erklärt, dass die Verbindung der starken Alkalien mit den roten Blutkörperchen sich wie ein schwach dissociiertes Salz (z. B. Kupferacetat oder Kaliumantimonyltartrat) oder wie eine ziemlich starke Base verhält, deren Dissociationsgrad durch die Zugabe von Salz herabgesetzt wird.

Dasselbe gilt für die Wirkung von Ammoniumsalzen auf die hämolytische Wirksamkeit des Ammoniaks, jedoch der Einfluss ist hier viel grösser. Mit andern Worten, die Verbindung von Ammoniak mit den Blutkörperchen ist viel weniger dissociiert als die Verbindungen der starken Basen. Es sind lediglich die dissociierten Molekeln dieses Salzes, welche reagieren (oder diese reagieren bedeutend schneller als die nichtdissociierten). Die Reaktionsgeschwindigkeit wird darum durch die Zugabe von Salzen mit denselben Ionen herabgesetzt. Der geringe Einfluss der alkalischen Erden hängt wahrscheinlich mit der Bildung unlöslicher Produkte der Hämolyse zusammen, die daher nicht in höherm Grade eintreten kann.

Die Salze der starken Basen und von Ammoniak haben jedoch noch einen andern Einfluss auf die hämolytischen Vorgänge, indem sie die Wirkung des Tetanolysins verstärken. Dies rührt wahr-

scheinlich von einer direkten Wirkung auf die roten Blutkörperchen her, die durch die Zugabe von Salz sozusagen leichter angreifbar werden. Diese Wirkung lagert sich natürlich über den eben erwähnten Einfluss, welcher infolgedessen scheinbar abgeschwächt wird. Der verstärkende Einfluss von Salzen auf die Hämolyse kann noch durch die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit nachgewiesen werden: 1 ccm norm. *NaCl*-Lösung, zugefügt zu einer Lösung von 0·5 ccm 0·5-norm. *NaCl* in 10 ccm 2·5%iger Blutemulsion in Rohrzuckerlösung, erhöhte die Geschwindigkeit der Hämolyse um etwa 25%; bei Zugabe der halben Menge *NaCl* wuchs die Geschwindigkeit um den halben Betrag. Natriumnitrat scheint in dieser Beziehung ungefähr ebenso zu wirken wie *NaCl*, vielleicht etwas stärker; der Einfluss von Natriumsulfat ist dagegen nur halb so gross. Anderseits haben alle Ammoniumsalze einen stark vermindernden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch noch nicht in so grossem Umfange wie in den obigen Versuchen. Das Sulfat, das Chlorid und das Nitrat waren in diesem Falle beinahe gleich wirksam; bei Zugabe von 1 ccm Normallösung zu einer Mischung von 0·5 ccm 0·2-norm. Ammoniak mit 10 ccm Blut (2·5% in Rohrzuckerlösung) sank die Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa $^1/_3$, und bei Zugabe von 0·25 ccm Normallösung wurde nur ungefähr $^6/_{10}$ der Geschwindigkeit bei Abwesenheit von Salzen erreicht. In diesem Falle war der verstärkende Einfluss der Salze nicht im stande, die abschwächende Wirkung der Ammoniumsalze auf den Dissociationsgrad der Verbindung von Ammoniak mit den roten Blutkörperchen zu überwinden.

Die Proteïde üben einen ganz andern Einfluss aus. Dies tritt am klarsten in der Einwirkung von Eieralbumin auf Tetanolysin hervor.

Wir haben gesehen, dass diese Einwirkung der Menge des zugefügten Proteïds in grober Annäherung bis zu einem bestimmten Punkte proportional ist, und dass sie darüber hinaus beinahe stationär und unabhängig von weiterer Zufügung des Proteïds wird; es ist darum wahrscheinlich, dass in diesem Falle eine ziemlich feste Verbindung existiert. Diese Versuche führen zu dem Schlusse, dass sich eine Verbindung zwischen Tetanolysin und dem Proteïd bildet, die die Eigenschaften des Tetanolysins, obgleich in geringerm Grade, bewahrt. Hieraus folgt, dass die hämolytische Wirkung des Lysins herabgesetzt wird, was tatsächlich bei höhern Konzentrationen der Fall ist.

Das Normalserum hat genau den gleichen Einfluss auf das Tetanolysin. Zu dieser Einwirkung gesellt sich aber noch eine andere Eigentümlichkeit des Normalserums, die bei höhern Konzentrationen hervortritt und der Wirkung des Antitoxins auf Toxin zu entsprechen

scheint. Wie in dem folgenden gezeigt wird, muss dieser Vorgang wahrscheinlich als ein Neutralisationsprozess gedeutet werden.

Nach all diesem kann die Wirkung von Albumin und Serum auf Natriumhydroxyd und Ammoniak folgendermassen erklärt werden: Wird Natriumhydroxyd oder Ammoniak zu Albumin oder Serum hinzugefügt, so bilden sich Verbindungen, die in der Hauptsache die Eigenschaften beider Basen beibehalten, jedoch in abgeschwächter Weise. Noch eine andere Erklärung wäre möglich, nämlich die, dass die Proteïde teilweise wie Säuren wirken und die Basen neutralisieren, was zur Bildung salzartiger Verbindungen führt, die stark hydrolysiert sind, besonders im Falle von Ammoniak. Die beiden Erklärungsweisen weichen nicht sehr stark voneinander ab und führen in der Hauptsache zu den gleichen Schlussfolgerungen.

Die Einwirkung von Antitoxin auf Toxin.

Zahlreiche dieses Problem betreffende Untersuchungen haben gezeigt, dass die Toxizität eines Toxins abnimmt, wenn man wachsende Mengen von Antitoxin zufügt. Die ersten derartigen Versuche mit Diphtherietoxin und mit Tetanolysin wurden durch ein sogen. „Toxinspektrum" dargestellt, welches in dem Falle des Tetanolysins die in Figur 3 wiedergegebene Form hatte; jedoch wurde schon dabei geltend gemacht, dass die Wirkung von Antitetanolysin auf Tetanolysin besser durch eine stetige Kurve wiederzugeben sei.

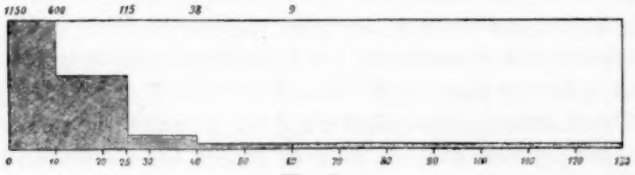


Fig. 3.

Während der letzten drei Jahre ist eine sehr grosse Zahl Versuche mit Tetanolysin angestellt worden, die endlich zu sehr regelmässigen Resultaten geführt haben. Der ganze hier wiedergegebene Versuch wurde an einem Tage mit derselben Blutlösung ausgeführt, und alle Werte sind darum völlig vergleichbar. Dieselben sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Die erste Spalte zeigt unter n an, wieviel ccm einer $^1/_{400}$ %igen Antitoxinlösung zu 2 ccm einer 2%igen Tetanolysinlösung und $2-n$ ccm Wasser gegeben wurden. Unter x (beob.) ist die toxische Menge angeführt, d. h. die Menge dieser Mischung, welche zu 10 ccm 2·5%igem Pferdeblut (mit Salzwasser verdünnt) eine Hämolyse von dem Betrage

$= 20$ hervorrief. Wo Werte über 1 ccm stehen, wurde $^1/_{10}$ einer zehnmal so starken Lösung angewandt; diese Fälle sind in der Tabelle durch ein Sternchen gekennzeichnet. Ist x die toxische Menge, so wird die Toxizität G nach der folgenden Formel gefunden:

$$G = \frac{1}{x} \cdot \frac{10 + x}{10} .$$

Wo das zugefügte Volumen nur $0{\cdot}1\,x$ beträgt, ist im Zähler $0{\cdot}1\,x$ für x zu setzen, während das x im Nenner unverändert bleibt.

Neben x(beob.) ist noch eine Spalte x(ber.), deren Werte auf eine weiter unten angegebene Weise gefunden wurden. Unter G(beob.) finden sich die mit Hilfe von x nach der obigen Formel berechneten Zahlen. Die letzte Spalte gibt unter G(ber.) theoretische Werte, die nach einem unten angeführten Ausdruck erhalten wurden. Mit Hilfe dieses G(ber.) wird x(ber.) nach der obigen Formel für den Zweck einer direkten Vergleichung mit x(beob.) gefunden.

Tabelle 19.

Toxizität von Mischungen von Tetanolysin und Antitetanolysin.

n	x (beob.)	x (ber.)	G (beob.)	G (ber.)
0	0·23	0·23	4·45	(4·45)
0·05	0·28	0·28	3·67	3·67
0·1	0·33	0·35	3·13	2·95
0·15	0·45	0·46	2·32	2·29
0·20	0·66	0·62	1·62	1·72
0·30	*1·15	1·05	0·97	1·03
0·40	*1·6	1·64	0·63	0·62
0·50	*2·3	2·21	0·45	0·46
0·70	*3·8	3·7	0·27	0·28
1·0	* > 6·0	5·9	0·18	0·18
1·3	*9	8·0	0·12	0·13
1·6	12·5	10·2	0·09	0·11
2·0	*14	13·3	0·08	0·09

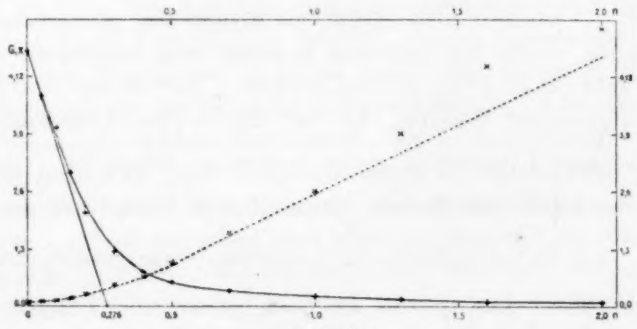


Fig. 4.

In Figur 4 sind die Beobachtungen graphisch wiedergegeben; die ausgezogene Linie stellt die Werte G(ber.), die gestrichelte x(ber.) dar. Die beobachteten Werte sind durch ein schräg liegendes Kreuz × (für die toxische Menge) oder durch ein aufrechtes Kreuz + (für die Toxizität G) angezeigt.

Es stellt sich heraus, dass die Werte von x(beob.) stetig und allmählich mit n wachsen; folglich muss G(beob.) beständig mit wachsendem n abnehmen. Es ist also kein Grund vorhanden, die G-Kurve (das vorher sogen. „Toxinspektrum") treppenartig darzustellen, was auch vom theoretischen Standpunkt aus nicht zu rechtfertigen ist. Nur die grossen Versuchsfehler und besonders die sehr komplizierte Zusammensetzung eines verschlechterten Diphtherietoxins haben dazu geführt, den ersten Toxizitätskurven diese Form zu geben.

Diese Kurve der Toxizität ist der Kurve sehr ähnlich, welche das Gleichgewicht zwischen einem teilweise dissociierten Körper und seinen Dissociationsprodukten darstellt. Für die Berechnung von G hat die Gleichung gedient:

$$\frac{\text{Freies Toxin}}{\text{Vol.}} \cdot \frac{\text{Freies Antitoxin}}{\text{Vol.}} = K\left(\frac{\text{Toxin-Antitoxinverbindung}}{\text{Vol.}}\right)^2.$$

Das freie und das chemisch gebundene Toxin wurde in folgender Weise berechnet. Die ursprüngliche Mischung von Toxin und Blut (frei von Antitoxin) enthält pro ccm 0·23 : 10·23 Einheiten, wobei als Einheit die Toxinmenge angesehen wird, die in 1 ccm einer 1 %igen Lösung von Tetanolysin enthalten ist. Wenn bei einem andern Versuch x ccm zugefügt werden müssen, um dieselbe Farbstärke zu erhalten, so ist die Toxinmenge pro ccm $= x : (10 + x)$ (vergl. Seite 43).

Da in beiden Fällen dieselbe Farbintensität auftrat, musste der Betrag des freien Toxins in den zwei Fällen der gleiche sein (eine Korrektion für die Änderungen der Blutmenge ist nicht notwendig, vergl. Seite 15) — nämlich 0·23 : 10·23; die Menge des gebundenen Toxins ist demnach gleich der Differenz zwischen dem zugefügten und dem freien Toxin $= x : (10 + x) - 0{\cdot}23 : 10{\cdot}23$. Die Menge des gebundenen Antitoxins ist dieselbe. Da wir nun n ccm Antitoxinlösung in 4 ccm 1 %iger Lysinlösung gelöst haben, so entspricht $\frac{n}{4}$ ccm jeder Einheit des zugefügten Toxins. Dann sind in jedem ccm der Lösung $\frac{n}{4} \cdot \frac{x}{10 + x} \cdot p$ Teile von Antitoxin vorhanden, vorausgesetzt, dass 1 ccm der angewandten Lösung von Antitoxin p ccm von 1 %igem Tetanolysin äquivalent ist. Von diesem Betrage ist die eben bestimmte Menge

des Antitoxins abzuziehen, wenn man den Betrag des freien Toxins finden will. Wir erhalten so die Gleichung:

$$\frac{0{\cdot}23}{10{\cdot}23}\left[\frac{n}{4}\cdot\frac{x}{10+x}\,p-\left(\frac{x}{10+x}-\frac{0{\cdot}23}{10{\cdot}23}\right)\right]=K\left(\frac{x}{10+x}-\frac{0{\cdot}23}{10{\cdot}23}\right)^2.$$

Für die Bestimmung der Werte von p und K, die die zwei Unbekannten darstellen, können wir so viele (12) Gleichungen aufstellen, als wir Versuche über die Toxizität von Mischungen aus Toxin und Antitoxin ausgeführt haben. Mittels successiver Annäherung wird zunächst der am meisten wahrscheinliche Wert von p gefunden und darnach der wahrscheinlichste Wert von K. Die in dieser Weise aus den obigen Daten berechneten Zahlen sind: $\frac{1}{p}=0{\cdot}069$; $p=14{\cdot}55$; $K=0{\cdot}115$.

Der Wert $p=14{\cdot}55$ zeigt an, dass 1 ccm des gebrauchten $^1/_{100}$%igen Antitoxins 14·55 ccm der oben aufgestellten willkürlichen Einheit der Toxinmenge äquivalent ist. Oder mit andern Worten: Die Einheit des angewandten Toxins entspricht 0·069 ccm des Antitoxins.

In Fig. 4 ist diese Tatsache dadurch dargestellt, dass die Tangente der G-Kurve in dem Punkte $n=0$ die Abscisse in dem Punkte $n=0{\cdot}276$ schneidet, denn 0·276 ccm einer $^1/_{400}$igen Antitoxinlösung sind hinreichend, um 2 ccm von 2%igem Lysin, d. h. 4 Toxineinheiten, die bei der Darstellung der toxischen Mischung gebraucht wurden, zu neutralisieren.

Mit Hilfe der Werte von p und K sind dann die Zahlen für G (ber.) und x (ber.) bestimmt worden. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten ist ausserordentlich gut. Die Abweichungen, die vielleicht in dem Falle der höchsten Werte von n gefunden werden könnten, z. B. x (beob.) $=12{\cdot}5$, x (ber.) $=10{\cdot}2$, ist mehr scheinbar als wirklich, denn in dem Falle dieser grossen Antitoxinmengen wird das Gleichgewicht zwischen gebundenem und freiem Antitoxin und Toxin sehr langsam erreicht. Es ist daher notwendig, die Lösungen von Toxin und Antitoxin lange Zeit gemischt stehen zu lassen, bevor sie für die Versuche verwendet werden. Aber das Tetanolysin wird durch längeres Stehenlassen der Lösung abgeschwächt, so dass eine besonders gute Übereinstimmung in diesem Falle nicht erwartet werden kann. Alle Versuche mit grossen Mengen von Antitoxin (von $n=0{\cdot}50$ an) geben auch einen zu grossen Wert von x (beob.) im Vergleich mit x (ber.). Mit andern Worten: Das Toxin war schwächer, als nach den Versuchen mit geringen Mengen von Antitoxin erwartet werden konnte. Das Toxin wird durch die lange Reaktionsdauer ab-

geschwächt, und zwar regelmässig um so mehr, je längere Zeit die Mischung von Toxin und Antitoxin vor dem Gebrauch gestanden hat.

Ausser p und K muss noch eine andere Konstante (oder, genauer gesagt, zwei Konstanten) mit Hilfe der gegebenen Zahlen bestimmt werden, nämlich die Potenzexponenten der Gleichungsglieder. Diese können aber in diesem Falle nur einfache Zahlen sein, so dass die Wahl nicht schwer ist; ein flüchtiger Blick auf die Ziffern ergibt schon den wahrscheinlichsten Wert. Es sei bemerkt, dass die Potenzen 1 und 2 den einfachsten Fall darstellen, der erwartet werden kann, und dieser Umstand macht es wahrscheinlich, dass die Gleichung die tatsächlich bestehenden Verhältnisse genau wiedergibt.

Wirkung von Borsäure auf die Hämolyse durch Ammoniak.

Um die grosse Ähnlichkeit zwischen der Neutralisation von Toxin durch Antitoxin und einer Base durch eine Säure noch besser zu illustrieren, haben wir eine nahe verwandte Erscheinung untersucht, wo eine ebenso wie ein Lysin wirkende Base, Ammoniak, durch eine Säure, die Borsäure, neutralisiert wird. Dieser Fall konnte mit genau derselben Methode untersucht werden wie die Verbindung von Toxin mit Antitoxin. Hier kennen wir zunächst p als die Menge von Borsäure, die einem bestimmten Betrag von Ammoniak äquivalent ist, oder, genauer gesprochen, wir haben nur unter einigen wenigen Werten von p die Wahl. Wir können entweder annehmen, dass eine Molekel von Ammoniak, NH_3, sich mit einer Molekel Borsäure, H_3O_3B, zu $NH_4H_2O_3B$ verbindet, oder dass zwei Molekeln NH_3 mit vier Molekeln Borsäure zu dem dem Borax analogen Salz $(NH_4)_2B_4O_7(+12H_2O)$, zusammentreten. Auch andere Möglichkeiten können ins Auge gefasst werden, so z. B., dass 2 oder 3 Molekeln Ammoniak sich mit einer Molekel Borsäure vereinigen. Die Versuche zeigten, dass die erste (einfachste) Annahme richtig ist. Es wurden Lösungen hergestellt, die auf 1 Molekel von Ammoniak 0, $^1/_6$, $^1/_3$, $^2/_3$, $^3/_3$, $^4/_3$, $^5/_3$ und 2 Molekeln Borsäure enthielten. Von diesen Mischungen wurden verschiedene Mengen zu 10 ccm Blutemulsion (2·5% in Salzwasser) gefügt und bei 37° C. eine Stunde lang gehalten, genau so wie die Gemische von Toxin und Antitoxin in dem eben erwähnten Beispiel.

In diesem Falle führen theoretische Gründe dazu, die Gültigkeit der Gleichung:

$$\frac{\text{freies } NH_3}{\text{Vol.}} \cdot \frac{\text{freies } H_3O_3B}{\text{Vol.}} = K \cdot \left(\frac{NH_4H_2O_3B}{\text{Vol.}}\right)^2$$

vorauszusetzen.

Wenn nämlich (NH_3) die Konzentration des Ammoniaks, (H_2O) den Dampfdruck des Wassers in der Lösung bedeutet, der bei diesen ausserordentlich kleinen Konzentrationen ohne merkliche Fehler für konstant angenommen werden kann (die Gesamtkonzentration beträgt in maximo 0·025-norm., entsprechend einer Abnahme des Dampfdruckes um nur $^1/_{22}\,\%$), und ist (H_3O_3B) die Konzentration der Borsäure u. s. w., so gelten die folgenden Gleichungen:

$$(H_3N)(H_2O) = K.(NH_4OH) = K_1.(NH_4)(OH)$$
$$(H_3O_3B) \quad = K_2.(H)(H_2O_3B);\ (H_2O) = K_3.(H)(OH).$$

Hieraus folgt:

$$(H_3N)(H_3O_3B) = K_4.(NH_4)(H_2O_3B);$$

d. h. das Produkt aus der Konzentration des undissociierten (nicht als Salz gebundenen) Ammoniaks und der Konzentration der freien Borsäure ist dem Produkt der Konzentrationen der Ionen NH_4 und H_2O_3B proportional. Wenn die Menge von Borsäure nicht zu klein für die Bildung einer merklichen Menge von Borat ist, so ist die Menge von NH_4 und H_2O_3B-Ionen, die nicht als von dem dissociierten Salze, sondern von dem dissociierten Ammoniak und der Borsäure stammend anzusehen sind[1]), äusserst gering im Vergleich mit jenen von dem dissociierten Salze stammenden Ionen. Im vorliegenden Falle ist das Blut in 0·9%iger (= 0·14-norm.) $NaCl$-Lösung emulsioniert. Da die durch Verbindung mit Ammoniak gebildete Salzmenge niemals den Wert 0·006-norm. in den obigen Versuchen überschreitet, so kann die Gesamtkonzentration der verschiedenen Lösungen als so wenig veränderlich betrachtet werden, dass der Dissociationsgrad der Salze sehr nahe konstant bleibt. Die Zahl der Ammoniumionen ist daher der Menge des verbundenen Ammoniaks, und die Zahl der Borationen der Menge der gebundenen Borsäure proportional, welche wieder dem Betrag an verbundenem Ammoniak äquivalent ist.

Wir erhalten so die folgenden Gleichungen:

(Menge des freien NH_3) (Menge der freien Borsäure) =
K_5 (Menge des verbundenen NH_3)^2.

Dies ist genau dieselbe Gleichung, die in dem Falle des Tetanolysins gefunden wurde, wenn Toxin für Ammoniak und Antitoxin für Borsäure eingesetzt wird. In diesem Falle ist der Versuch nicht so einfach wie in dem Falle von Lysin, da das neu gebildete Ammoniumsalz die Wirkung des Ammoniaks abschwächt. Bei diesen geringen Mengen kann jedoch ohne merklichen Fehler angenommen werden, dass,

[1]) Sv. Arrhenius, Diese Zeitschr. **5**, 1 (1890).

wenn Ammoniumsalz in arithmetischer Progression zugefügt wird, die hämolysierende Eigenschaft des Ammoniaks in geometrischer Progression abnimmt. Bei der folgenden Berechnung diente als Ausgangspunkt die früher Seite 32 gefundene Tatsache, dass 0·016-norm. Ammoniumsalz die Wirkung des Ammoniaks auf 25% herabsetzt. Wenn also, wie oben festgestellt, der als Einheit benutzte Grad der Hämolyse durch 0·00167-norm. Ammoniak hervorgerufen wird, so ist bei Gegenwart von 0·016-norm. Ammoniumborat 0·0067-norm. freies Ammoniak, und bei Gegenwart von 0·005-norm. Ammoniumborat 0·0026-norm. Ammoniak erforderlich, um denselben Hämolysegrad zu bewirken. Alle diese Beispiele sind in solcher Weise gewählt, dass sie eine ähnliche Stufe der Hämolyse hervorrufen; demnach konnten die Berechnungen in der obigen Weise ausgeführt werden.

In der folgenden Tabelle bedeutet a die Menge der Borsäure (in Äquivalenten), die für jedes Äquivalent von Ammoniak in der Lösung vorhanden ist. Das für die Gemische verwendete Ammoniak war 0·1-norm., die Lösung von Borsäure 0·2-norm., beide Lösungen wurden ohne Zufügung von Wasser in verschiedenen Verhältnissen miteinander zusammengebracht. Unter x (beob.) ist die Menge der in Frage stehenden Mischung verzeichnet, die zu 10 ccm der Blutlösung hinzugefügt die beabsichtigte Hämolyse hervorbrachte. In der nächsten Spalte ist der berechnete Wert zu finden. Unter a ist die in jeder Teströhre vorhandene Menge Ammoniak (frei und gebunden) in 0·01-norm. Lösung als Einheit angegeben, unter b der entsprechende Wert von Borsäure. Unter c (beob.) findet sich die in der oben angegebenen Weise berechnete Menge freien Ammoniaks, die im vorliegenden Falle für die Erzielung der betreffenden Hämolyse notwendig war. c (ber.) ist aus der obigen Gleichgewichtsformel berechnet, in welcher die Konstante $K = 1·02$ gesetzt ist. Endlich enthält die Tabelle unter G (beob.) und G (ber.) zwei Spalten, die die beobachtete und die berechnete Toxizität der Mischung in gleicher Weise wie in dem Falle von Tetanolysin angeben.

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten ist völlig befriedigend, und die Differenz nicht grösser, als sie durch Versuchsfehler zu erklären ist. Die Versuche 2—4 haben durchweg niedrigere Werte von c (ber.) als c (beob.) ergeben. In diesem Falle spielen vielleicht die dissociierten Anteile von Ammoniak und Borsäure eine merkliche Rolle, und es ist erwähnenswert, dass eine in dieser Richtung angeführte Korrektion die Übereinstimmung verbessern würde, es fehlt jedoch an Beobachtungen für eine Temperatur von 37°, durch welche diese Korrektion ausführbar würde.

Tabelle 20.

Toxizität von Mischungen aus NH_3 und H_3O_3B.

n	x (beob.)	x (ber.)	a	b	c (beob.)	c (ber.)	G (beob.)	G (ber.)
0	0·17	(0·17)	0·167	—	0·167	(0·167)	6·0	6·0
$^1/_6$	0·20	0·22	0·181	0·030	0·169	0·154	5·1	4·7
$^2/_6$	0·25	0·27	0·209	0·070	0·172	0·157	4·1	3·8
$^4/_6$	0·40	0·42	0·289	0·193	0·184	0·174	2·6	2·5
$^6/_6$	0·70	0·66	0·436	0·436	0·207	0·219	1·51	1·62
$^8/_6$	0·90	0·99	0·495	0·660	0·216	0·213	1·21	1·10
$^{10}/_6$	1·50	1·43	0·712	1·187	0·256	0·268	0·77	0·79
$^{12}/_6$	2·00	2·00	0·833	1·667	0·279	0·279	0·60	0·60

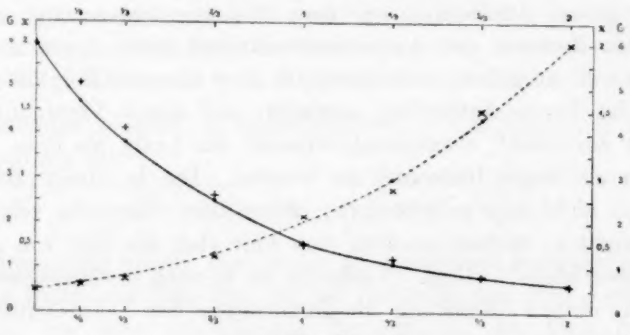


Fig. 5.

Die Kurven von Fig. 5 sind analog denen von Fig. 4 für Tetanolysin gezogen; die gestrichelte Linie stellt die Werte von x (ber.) dar, wobei die liegenden Kreuze die entsprechenden beobachteten Zahlen bedeuten; die ausgezogene Linie mit den aufrecht stehenden Kreuzen gibt die berechneten und beobachteten Werte für G. Die letztere Kurve entspricht der Toxizitätskurve und müsste nach der alten Nomenklatur als das Toxinspektrum des Ammoniaks bezeichnet werden. Hier ist eine schlagende Übereinstimmung zwischen dieser Kurve und der entsprechenden Kurve für Tetanolysin. Dieselben unterscheiden sich nur hinsichtlich der Konstante, die für Tetanolysin 0·117, für Ammoniak 1·02 beträgt. Wie unbedeutend dieser Unterschied ist, geht daraus hervor, dass Tetanolysin, wenn man es gewisse Zeit in Lösung hält, schwächer wird, wodurch eine Zunahme der Konstanten bedingt wird. Wie weiter unten gezeigt wird, stieg die Konstante innerhalb des Zeitraumes vom Mai 1900 bis Juni 1902 von 0·12 auf 1·7 und hatte also an einem bestimmten Punkte den Wert 1·02 passiert. Wäre das Toxin in diesem Zeitpunkte untersucht worden, so wären die Toxizitätskurven für Ammoniak und Tetanolysin identisch ausgefallen.

Folgerungen bezüglich der Antitoxinwirkung.

Aus all diesem folgt, dass die Abnahme der Wirksamkeit des Tetanolysins durch Antitoxin aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Verbindung zweier Körper zu stande kommt. Wie so oft, namentlich in dem Falle organischer Verbindungen, ist diese Verbindung teilweise in ihre Bestandteile zerfallen, so dass ein chemisches Gleichgewicht zwischen den letztern und der Verbindung, gemäss der obigen Formel (dem Gesetz von Guldberg-Waage) besteht. Diese Formel zeigt an, dass aus einer Molekel von Toxin und einer Molekel von Antitoxin zwei Molekeln der Verbindung Toxin-Antitoxin gebildet werden.

Die grosse Ähnlichkeit mit dem Gleichgewichtszustand zwischen Ammoniak, Borsäure und Ammoniumborat und ihren Ionen nötigt uns nicht, so weit zu gehen, dass man auch hier eine elektrolytische Dissociation (des Toxins-Antitoxins) annimmt, und dieser Verbindung Salzcharakter zuschreibt; ebensowenig braucht das Lysin als Base und das Antitoxin als Säure betrachtet zu werden. Die in dieser Beziehung (allerdings nicht sehr systematisch) angestellten Versuche zeigen, dass es sich nicht so verhält, sondern dass hier eher ein Fall von gewöhnlicher Dissociation vorliegt. Vielleicht ist es auch erwähnenswert, dass nach der obigen Gleichung die Dissociation der Toxin-Antitoxinverbindung nicht von der Verdünnung abhängt.

Die Ähnlichkeit zwischen der Verbindung von Toxin und Antitoxin und der Neutralisation einer Base durch eine Säure war schon früher hervorgehoben worden. Der Misserfolg in der Aufdeckung dieser Ähnlichkeit rührt daher, dass die Neutralisation einer Base durch eine Säure immer nach Art der starken Basen und Säuren betrachtet wurde, wo bei Mischung in äquivalenten Mengen vollständige Neutralisation eintritt. Diese Erscheinung wird durch die gerade Linie in Fig. 6 wiedergegeben.

Wenn man zu einer starken Säure z. B. Chlorwasserstoff, eine nicht zu schwache Base, z. B. Ammoniak zufügt, so wird die Wirksamkeit von NH_3 als Base (z. B. seine hämolytische Wirkung) vollständig unterdrückt, sobald man einen äquivalenten Betrag von Säure genommen hat. Wird nun ein halbes Äquivalent der Säure zu einem Äquivalent der Base gegeben, so wird ihre Wirksamkeit auf die Hälfte herabgesetzt, und die Zufügung von $^1/_3$ Äquivalent von Säure vermindert die Wirksamkeit auf $^2/_3$ u. s. w. Die Neutralisationswirkung der Säure ist der angewandten Menge proportional, bis vollständige Neutralisation eintritt; darnach hat die Säure keinen weitern neutralisierenden Einfluss mehr. Aber der Unterschied zwischen dieser Erscheinung und der Neutralisa-

tion von z. B. Ammoniak mit Borsäure oder Lysin mit Antilysin ist in Wirklichkeit nur von qualitativer Natur. Für beide Fälle gilt die Gleichung:

$$\text{(Menge der freien Säure) (Menge der freien Base)} = K\,\text{(Menge der gebundenen Base)}^2.$$

In dem Falle der starken Säuren und starken Basen (oder sogar NH_3) ist $K = 0$ oder genauer, ausserordentlich klein. Hieraus folgt, dass entweder die Menge freier Säure oder die Menge freier Base äusserst nahe $= 0$ ist, d. h. eine starke Säure und eine starke Base können nicht in merklichen Mengen in derselben Lösung existieren. Ganz anders verhält es sich, wenn K einen definierten Wert besitzt, z. B. 1, wie dies nahezu in dem Falle der Verbindung von Borsäure und Ammoniak zutrifft.. Werden $(n-1)$ Äquivalente der Säure zu 1 Äquivalent von Ammoniak gegeben, so bleibt immmer $\frac{1}{n}$ von Ammoniak frei, weil die Beziehung gilt:

$$\frac{1}{n}\left[\left(n-1\right)-\left(1-\frac{1}{n}\right)\right]=\left(1-\frac{1}{n}\right)^2.$$

Hieraus geht hervor, dass, wenn ein Äquivalent Borsäure zugegeben wird, die Hälfte der Base frei ist; bei Zufügung von zwei Äquivalenten bleibt $^1/_3$, bei zehn Äquivalenten Borsäure $^1/_{11}$ der Base frei. Die obere Kurve in Fig. 6, welche diese Erscheinung wiedergibt, besitzt als Tangente an ihrem obern Ende die Linie, die den Verlauf der Neutralisation durch eine starke Base darstellt, und nähert sich anderseits für höhere Beträge von Säure einer gleichseitigen Hyperbel $\left(y=\frac{1}{x}\right)$.

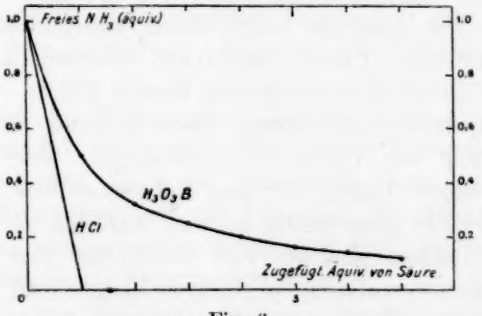


Fig. 6.

Wie schon hervorgehoben, gibt die zuletzt erwähnte Kurve eine ziemlich genaue Darstellung der Neutralisation von Ammoniak mit Borsäure (bei 37° in nicht zu konzentrierter Lösung). Bei der Untersuchung des Ammoniaks als Hämolysin hätte sich nach Analogie ein

ähnliches Spektrum wie in dem Falle von gewöhnlichem Toxin oder Tetanolysin (Fig. 3) herstellen und vielleicht der folgende Schluss ziehen lassen: Borsäure (Antitoxin) im Betrage 1 zu Ammoniak gefügt, neutralisiert 50% dieses Toxins, im Betrage 2 dagegen 66·7%, im Betrage 3 75%, und im Betrage 4 80%; hieraus folgt, dass, da jedesmal die respektiven Mengen von Toxin 50, 16·7, 8·3 und 5% durch dieselbe Menge von Borsäure neutralisiert werden, die erste neutralisierte Menge von Ammoniak dreimal so toxisch, wie die darnach neutralisierte Menge ist, die wieder doppelt so toxisch ist, als der nächste Betrag; dieser ist $1^2/_3$ mal toxischer als der folgende u. s. w. Mit andern Worten: Ammoniak ist kein einfacher Körper, sondern besteht aus mehrern Bestandteilen von verschiedener Toxizität (und diese Toxizitäten stehen in den einfachen Verhältnissen 30 : 10 : 5 : 3). Von diesen Bestandteilen wird das Toxin mit der grössten chemischen Affinität zuerst neutralisiert[1]).

Ein ähnlicher Schluss ist in dem Falle von Toxin wirklich gezogen worden, und man hat das zuerst neutralisierte (stärkste) Toxin Prototoxin, das nächste Deuterotoxin, das nächste Tritotoxin u. s. w. genannt. Die letzten sehr schwachen Toxine werden Toxone genannt.

Diese Klassifikation entspringt dem Umstande, dass die Untersuchung des zuerst geprüften Toxins (des Diphtherietoxins) grosse Schwierigkeiten bietet. Wie es gewöhnlich in Lösung gehalten wird, verdirbt es verhältnismässig rasch, und die Neutralisationskurve eines solchen verschlechterten Toxins ist sehr kompliziert. Ausser dem Prototoxin, worauf wir unten zu sprechen kommen, ist eine Erscheinung besonders ins Auge fallend. Eine Mischung von Toxin mit einer verhältnismässig grossen Menge von Antitoxin zeigte, einem Meerschweinchen injiziert, eigenartige Wirkungen: Paralyse und rasch verschwindendes Ödem, das durch Toxin allein nicht hervorgerufen werden konnte. Anderseits war es selbst bei Injektion grosser Menge dieser Mischung nicht möglich, die typische Wirkung des Toxins hervorzubringen: plötzlicher Tod des Tieres nach wenigen Tagen oder eine Nekrose an der Injektionsstelle, wenn die Dosis nicht gross genug gewesen war, um das Tier zu töten.

Ein einigermassen analoger Fall scheint bei dem oben beschriebenen Normalserum vorzuliegen; in geringen Mengen setzt es die toxische Wirkung in gleicher Weise wie andere Proteïde herab, während es in

[1]) Auf Grund von Betrachtungen, die kaum haltbar sind, hat Danysz (loc. cit.) ähnliche Schlüsse gezogen. Verwandte Anschauungen vertritt auch J. Bordet in einer neuerdings erschienenen Arbeit (Annales de l'institut Pasteur, **17**, No. 3, S. 168, 1903).

grössern Beträgen ähnlich wie Antitoxin wirkt. Die einfachste Annahme ist die, dass in dem Normalserum, das mehrere verschiedene Arten von Proteïden enthält, auch eine geringe Menge eines Körpers mit neutralisierender Wirkung auf Tetanolysin enthalten ist, während die gewöhnlichen Proteïde nur in beschränktem Masse die Wirkung von Tetanolysin abschwächen.

Wärmeentwicklung bei der Verbindung zwischen Toxin und Antitoxin.

Bei chemischen Dissociationsvorgängen ist K mit der Temperatur veränderlich, und wie in den meisten Fällen, nimmt auch hier der Zerfall der Verbindung Toxin-Antitoxin mit steigender Temperatur zu. Durch eine quantitative Bestimmung dieser Änderung ist es möglich, die Wärmemenge (W) zu bestimmen, die in Freiheit gesetzt wird, wenn sich eine Grammmolekel von Toxin mit einer Grammmolekel von Antitoxin verbindet. Hierfür gilt die Formel von van't Hoff:

$$\frac{d \log \text{nat } K}{dt} = \frac{W}{1{\cdot}99\, T^2}.$$

Zum Zwecke dieser Bestimmung wurden mit demselben Toxin und Antitoxin Versuche bei 20 und 37° angeführt. Alle bei der niedrigern Temperatur angewandten Konzentrationen waren doppelt so gross, wie die bei der höhern Temperatur, und die Versuche bei der tiefern Temperatur wurden einmal 6 Stunden, ein andermal 7·5 Stunden in Gang erhalten, während bei der hohen Temperatur die Teströhren nur eine Stunde auf 37·2° erwärmt und dann in den Eisschrank gebracht wurden.

Da die Versuche die erreichbare Genauigkeit gut illustrieren, so seien folgende Einzelheiten hier mitgeteilt. Die Versuchsreihen bei 20° wurden mit 0·2%- und 2%igen Lösungen von Toxin ausgeführt, die pro ccm die folgenden Mengen einer $^1/_{80}$%igen Antitoxinlösung enthielten: 0·1, 0·2, 0·4, 0·7 und 1 ccm. Die relative Toxizität der verschiedenen, dieselbe Menge von Toxin enthaltenden Lösungen wurde durch Vergleich der Konzentrationen der Lösungen, die denselben Grad der Hämolyse hervorgebracht hatten, festgestellt; die Toxizität der antitoxinfreien Lösung wurde als Einheit benutzt.

In der folgenden Tabelle sind unter a die Mengen des zugefügten Antitoxins aufgeführt, die andern Spalten geben den Farbton der verglichenen Lösung.

Die eingeklammerten Zahlen sind durch Vergleich mit den nächsten Zahlen der Tabelle extrapoliert.

Tabelle 21.

Relative Toxizität von Mischungen aus Toxin und Antitoxin bei 37°.

Versuch 1.

a	12	9	5	4	3	Mittel
0	1	1	1	1	1	1
0·1	0·74	0·84	0·75	0·61	0·63	0·71
0·2	0·48	0·48	0·49	0·43	0·43	0·46
0·4	0·27	0·26	0·30	0·28	0·32	0·29
0·7	0·19	0·22	0·23	0·21	0·23	0·22
1·0	0·13	0·13	0·19	0·17	0·18	0·16

Tabelle 22.

Entsprechendes Experiment bei 37·5°.

Versuch 2.

a	12	9	6	5	3	Mittel
0	1	1	1	1	1	1
0·1	0·63	0·63	0·58	0·50	0·50	0·57
0·2	0·50	0·50	0·50	0·50	0·46	0·49
0·4	0·33	0·33	0·35	0·32	0·34	0·33
0·7	0·23	0·23	0·25	0·22	0·20	0·23
1·0	0·12	0·13	0·14	0·17	0·18	0·15

Tabelle 23.

Entsprechendes Experiment mit doppelter Konzentration bei 20°.

Versuch 3.

a	18	10	7	5	3·5	Mittel
0	1	1	1	1	1	1
0·1	0·36	0·46	0·50	0·53	0·53	0·48
0·2	0·17	0·19	0·20	0·21	0·28	0·21
0·4	0·09	0·11	0·13	0·13	0·15	0·12
0·7	(0·042)	0·054	0·066	0·078	0·100	0·065
1·0	(0·030)	(0·036)	0·040	0·042	0·048	0·040

Tabelle 24.

Dasselbe Experiment bei 20°.

Versuch 4.

a	16	12	8	6	4	Mittel
0	1	1	1	1	1	1
0·1	0·57	0·43	0·49	0·50	0·37	0·47
0·2	0·42	0·31	0·42	0·36	0·25	0·35
0·4	0·18	0·14	0·16	0·19	0·16	0·17
0·7	0·054	0·073	0·072	0·088	0·075	0·068
1·0	0·025	(0·025)	0·036	0·036	0·032	0·031

Aus dem Vergleich der verschiedenen Versuche geht hervor, dass die Versuchsergebnisse bei 37° (mit Ausnahme der Zahlen für 0·1 Antitoxin) eine viel bessere gegenseitige Übereinstimmung zeigen. Die

Versuchsfehler sind bei der tiefern Temperatur also viel grösser. Durch Bildung neuer Mittelwerte werden die folgenden Werte von x erhalten, neben welche noch die Zahlen x(ber.) gestellt sind, die, wie oben erwähnt, nach der Formel:

$$x[np-(1-x)] = K(1-x)^2$$

erhalten wurden, wo n die Menge des Antitoxins (0·1 — 1·0) und x die Toxizität bedeutet; p wurde gefunden = 6·0. K ist bei 37·25° = 1·18, bei 20° = 0·25.

Tabelle 25.

n	x nach		Mittelwert		
	Versuch 1	Versuch 2	x (beob.)	x (ber.)	
0	1	1	1	1	
0·1	0·71	0·57	0·64	0·640	
0·2	0·46	0·49	0·475	0·477	t = 37·25
0·4	0·29	0·33	0·31	0·319	T = 310·25
0·7	0·22	0·23	0·225	0·214	
1·0	0·16	0·15	0·165	0·161	
0	1	1	1	1	
0·1	0·48	0·47	0·475	0·514	
0·2	0·21	0·35	0·280	0·276	t = 20·0
0·4	0·12	0·17	0·145	0·128	T = 293·0
0·7	0·050	0·068	0·067	0·067	
1·0	0·040	0·031	0·036	0·045	

Die Übereinstimmung ist in beiden Fällen sehr gut, besonders bei der höhern Temperatur. Da log nat 1·18 = 2·3025.0·0719 und log nat 0·25 = 2·3025(0·3979 — 1), so wird nach der obigen Gleichung der folgende Wert W erhalten:

$$W = \frac{2{\cdot}3025(1{\cdot}0719 - 0{\cdot}3979)}{310{\cdot}25 - 293} \cdot 293 \,.\, 310 \,.\, 25 \,.\, 1{\cdot}99 = 6600 \text{ cal.}$$

Durch die Verbindung einer g-Molekel von Tetanolysin mit einer g-Molekel von Antitetanolysin wird demnach eine Wärmemenge von 6600 Cal. (mit einer Unsicherheit von 600 Cal.) in Freiheit gesetzt.

Die Wärmeentwicklung ist also vom chemischen Standpunkte aus recht bedeutend, ungefähr die Hälfte von der durch Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base entwickelten Wärmemenge (13 700 cal. bei 18°).

Es ist bemerkenswert, dass die Konstante in der obigen Gleichung, welche aus Versuchen vom Mai 1900 = 0·115 bei 37° gefunden wurde, jetzt am 1. Juli 1902 einen zehnmal so grossen Wert besass, nämlich 1·18 bei 37·27° (entsprechend 1·15 bei 37°). Die Fähigkeit des Toxins,

sich mit Antitoxin zu verbinden, hat also innerhalb zweier Jahre beträchtlich abgenommen. Höchstwahrscheinlich ist es das Toxin, welches Veränderungen erlitten hat. Nach den Versuchen vom Mai 1900 waren damals 2 ccm einer etwa 2%igen Tetanolysinlösung 0·276 ccm einer $^1/_{40}$%igen Antitoxinlösung äquivalent. Nach den Versuchen von 1902 waren dagegen 2 ccm einer 2%igen Tetanolysinlösung $^1/_6$ von 2 ccm $^1/_{80}$%iger Antitoxinlösung äquivalent, d. h. 2 ccm 2%iger Tetanolysinlösung entsprachen 0·167 ccm $^1/_{40}$%igem Antitoxin. Die Bindungsfähigkeit dieses Präparates von Tetanolysin gegenüber dem Antitoxin ist in diesen zwei Jahren auf $^6/_{10}$ ihres Betrages im Jahre 1900 gesunken. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass die Stärke des Antitoxins abgenommen haben sollte; es ist vielmehr wahrscheinlich, dass dieselbe konstant geblieben ist. Man muss daher annehmen, dass das Tetanolysin während dieser zwei Jahre beträchtlich schwächer geworden ist, indem sich etwa 40% der Toxinmolekeln zersetzt haben. Die zurückbleibenden Molekeln des Toxins haben sich auch verändert, so dass die Konstante K auf den zehnfachen Betrag gestiegen ist; doch ist diese Änderung nicht sehr wesentlich, da sie einer Änderung des Toxins, wie sie von einer Temperatursteigerung um 26° herrührt, entspricht. Ausserdem hat die hämolytische Kraft des Toxins in derselben Zeit abgenommen, so dass im Jahre 1902 eine etwa dreimal so grosse Menge wie 1900 erforderlich war, um dieselbe Stufe der Hämolyse herbeizuführen.

Wirkung alter Toxinlösungen.

Da es von Interesse war, diese Abnahme mit derjenigen, welche viel rascher in Lösung, namentlich in verdünnter, eintritt, zu vergleichen, wurden Versuche angestellt, um die Stärke von frischem Toxin mit der von älterm, welches 4—5 Tage in Lösung gehalten worden war, in Vergleich zu bringen. Die letztere Lösung war 2%ig und durch Zusammenmischen einiger älterer Lösungen erhalten. Während des Stehens bei Zimmertemperatur (20°) war die Toxizität der Lösung auf etwa $^1/_6$ der ursprünglichen Stärke gefallen, die Abnahme betrug also etwa das Doppelte von der, welche festes Tetanolysin in zwei Jahren erfahren hatte.

Die Versuche wurden durch den Umstand bedeutend erschwert, dass die Blutkörperchen in dieser Lysinlösung einen violetten Farbton annahmen, wodurch sie den Beginn der Fäulnis anzeigten. Die Versuche mit frischem Toxin gaben innerhalb der Versuchsfehler dieselben Resultate wie die oben erwähnten (bei 37°). Das Blut wurde mit 0·85%iger $NaCl$-Lösung verdünnt.

Die Versuche mit gestandenem Lysin gaben die in folgender Tabelle verzeichneten Resultate (die Anordnung der Tabelle ist dieselbe wie in den vorausgehenden). Die Indizes von x bezeichnen den zum Vergleich verwendeten Farbton.

Tabelle 26.

Wirksamkeit von altem Tetanolysin.

n	x_{15}	x_{10}	x_6	x (beob.)	x (ber.)
0	1	1	1	1	1
0·05	0·81	0·76	0·80	0·79	0·79
0·1	0·57	0·67	0·68	0·64	0·67
0·2	0·50	0·57	0·68	0·58	0·53
0·3	0·36	0·35	0·47	0·40	0·44
0·5	„	0·35	0·36	0·35	0·33
1·0	„	0·19	0·22	0·20	0·21

Obgleich die Farbe für den Vergleich nicht recht geeignet war, stimmten die Ergebnisse doch sehr gut mit der Berechnung überein, welche $p = 6$ und $K = 1{\cdot}74$ lieferte.

Die Tatsache, dass p denselben Wert wie in dem Falle von frischem Tetanolysin hat, zeigt, dass in diesem Falle (im Gegensatz zu dem vorhergehenden, wo Tetanolysin trocken aufbewahrt worden war) keine Antitoxin bindenden Molekeln des Toxins zersetzt worden waren. Dennoch war die hämolysierende Kraft des Toxins auf etwa $^1/_6$ gesunken, woraus hervorgeht, dass eine Umwandlung der Toxinmolekeln Platz gegriffen hat. Dies rührt wahrscheinlich von einer sehr geringen Veränderung der Toxinmolekeln, möglicherweise von einer Umwandlung in eine weniger toxische metamere Verbindung her. Zur nähern Prüfung würde eine Untersuchung der Zeit, die durch diesen Vorgang bei verschiedenen Toxinkonzentrationen in Anspruch genommen wird, von grossem Interesse sein.

Durch diese Umwandlung ist die Dissociationskonstante K nur in geringem Umfange beeinflusst worden, indem sie von 1·18 auf 1·74, also um etwa 50% stieg. Dieser Umstand bringt es mit sich, dass durch dieselbe Menge von Antitoxin die Toxizität des alten Tetanolysins nicht in gleichem Verhältnis vermindert wird wie die des frischen Tetanolysins. Nach den berechneten Zahlen, die ohne Zweifel weniger fehlerhaft als die direkt beobachteten sind, wird die Toxizität von frischem und altem Lysin mit den folgenden Beträgen von Antitoxin auf die in der zweiten und dritten Spalte verzeichneten Werte herabgesetzt:

Tabelle 27.

Vergleich von altem und frischem Tetanolysin (bei 37°).

n	x (frisches Lysin)	x (altes Lysin)	Unterschied in %
0	1	1	0·0
0·1	0·640	0·674	5·3
0·2	0·477	0·528	10·7
0·4	0·319	0·378	18·5
0·7	0·214	0·269	25·7
1·0	0·161	0·209	28·5

Wenn wir unter dem üblichen Gesichtspunkt (Ehrlich) die Abnahme der Toxizität von Tetanolysin durch die Annahme zu erklären suchen, dass das Toxin in gewissem Umfange (in diesem Falle zu $^5/_6$) sich in einen atoxischen Körper (Prototoxoid) umgewandelt habe, so scheint eine naturgemässe Deutung der oben tabellierten Erscheinung die zu sein, dass das Prototoxoid eine grössere Affinität zum Antitoxin hat als das Toxin selbst.

Nach dieser Annahme wird zu Beginn ein grösserer Prozentsatz des Prototoxoids gebunden als später. In dem vorliegenden Falle ist die Differenz von K für frisches und altes Lysin sicher nicht besonders gross, aber in andern Fällen könnte dieser Unterschied sehr bedeutend sein, so dass es aus diesem Grunde berechtigt erscheinen könnte, die Bildung eines Prototoxoids anzunehmen. Eine Analyse wie die obige für Tetanolysin wird zeigen, ob die Annahme notwendig ist oder nicht.

Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verbindung von Toxin mit Antitoxin.

Wie oben erwähnt, verbindet sich das Toxin nicht unmittelbar mit dem Antitoxin; diese Erscheinung tritt erst recht deutlich hervor, wenn die Menge des Antitoxins gross ist, wie der folgende Versuch zeigt[1]). Das Resultat ist in Tabelle 28 enthalten, die angibt, wieviel Kubikcentimeter der Mischung — die pro ccm 1 mg Lysin und n Teile von $^1/_{40}$ %igem Antitoxin enthält — erforderlich sind, um einen bestimmten Grad der Hämolyse (7) hervorzurufen. Aus der Tabelle geht hervor, dass die notwendige Menge (die toxische Menge) mit der Zeit, welche vom Augenblick der Mischung des Toxins mit dem Antitoxin an verstreicht, wächst.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Toxizität der Toxin-Antitoxinmischung beständig mit der Zeit abnimmt. In dem Falle von Ge-

[1]) Th. Madsen, Sur les toxones XIII. Congrès international de médecine Paris 1900.

Tabelle 28.

n	Zeit in Minuten						
	10	20	30	60	120	240	1440
0	0·23	—	0·23	—	0·23	—	—
0·1	0·33	0·33	0·33	—	0·33	—	—
0·2	0·50	0·57	0·67	0·67	0·67	—	—
0·5	1·6	2·0	2·0	2·3	2·3	—	9·0
1·0	1·7	2·4	3·8	3·5	4·5	5·0	—
1·3	2·0	2·6	3·2	7·3	5·6	6·4	—
1·6	2·3	3·3	3·7	5·4	5·8	7·0	—
2·0	2·5	3·0	4·2	5·4	7·0	9·0	—

mischen, die geringe Mengen von Antitoxin enthalten ($n = 0{\cdot}1$), scheint diese Abnahme — d. h. die aus der Tabelle ersichtliche Zunahme der „toxischen Quantität" (des zur Hervorbringung eines bestimmten Grades von Hämolyse notwendigen Betrages) — sogar schon vor dem ersten Beobachtungstermin (10 Minuten nach erfolgter Mischung) beendigt zu sein. Zur Zeit = 0 müssten alle Versuche denselben Wert, nämlich 0·23 geben.

In dem Falle grösserer Mengen beigefügten Antitoxins ($n = 0{\cdot}5$) wächst die erforderliche Menge innerhalb des beobachteten Zeitintervalls rasch mit der Zeit (um etwa 50% zwischen $t = 10$ und $t = 60$). Es rührt wahrscheinlich von Versuchsfehlern her, dass die Zahlen in dem Falle $n = 0{\cdot}2$ nach 10 Minuten so starke Zunahmen zeigen. Die Beobachtung nach 24 Stunden ($t = 1440$) zeigt, dass nach der eben erwähnten Abnahme ein stetiger Rückgang erfolgt, der durch die Umwandlung des Lysins bedingt ist. Es ist darum notwendig, nicht zu lange Beobachtungszeiten anzuwenden, um den zu untersuchenden Vorgang nicht mit der Verschlechterung des Toxins selbst zu verquicken. Die Versuche mit $n = 0{\cdot}1$ und 0·2 zeigen, dass dies nicht der Fall ist, wenn die Zeit auf 120 Minuten beschränkt wird. Je grösser die Zugabe von Antitoxin, desto grösser ist die relative Zunahme für die innerhalb des angegebenen Zeitraumes notwendige toxische Menge.

Eine neue Versuchsreihe wurde bei konstanten Temperaturen (6° und 24·5°) unternommen, und die Versuchsdauer wurde bei der niedern Temperatur auf 125 Minuten, bei der hohen auf 50 Minuten beschränkt. Die Menge des zugefügten Antitoxins variierte von 1·0—2·0, welches Intervall die grössten Änderungen gezeigt hatte.

Nach der obigen Gleichung für das Gleichgewicht zwischen Toxin, Antitoxin und der Toxinverbindung war es wahrscheinlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die folgende Formel ausgedrückt werden

könnte: $$\frac{dx}{dt} = K_1(A-x)(B-x) - K_2x^2.$$

Hier bedeuten A und B die anfänglichen Mengen von Toxin und Antitoxin und x die jeweils vorhandene Menge der Verbindung zwischen beiden Körpern. $K_2 : K_1$ müsste dann mit der aus den obigen Versuchen berechneten Dissociationskonstanten gleichen Wert haben. Es erwies sich jedoch als unmöglich, die Versuche dieser Formel anzupassen, und das Problem wurde darum rein empirisch behandelt. Eine praktische Grenze (J) der Reaktion wurde dadurch erreicht, dass der Versuch lange Zeit (400—450 Minuten) stehen blieb.

Für die Berechnung der Werte $A-x$ und $B-x$ wurde dieser Grenzwert als Nullpunkt fixiert und die Reaktionsgeschwindigkeit nach der Formel bestimmt: $$\frac{dx}{dt} = K(A-x)^a(B-x)^b;$$

a und b sind Exponenten, deren Zahlenwert durch die Versuche zu bestimmen war. Die Toxizität zur Zeit 0, d. h. die von reinem Tetanolysin, wurde = 34·3 gesetzt; 0·3 ccm dieser Lösung waren erforderlich, um eine bestimmte Hämolyse (Nr. 7 der Blutskala) zu bewirken, wenn die Versuche (mit 10 ccm 2·5%iger Blutlösung in Salzwasser) eine Stunde bei 37° gehalten worden waren. Die Toxizität aller für die Versuche angewandten Lösungen war in dieser Weise bestimmt worden. In den nächsten Tabellen ist die Toxizität ($A-x$) von dem als Nullpunkt angenommenen Gleichgewichtszustand (J) aus berechnet, d. h. wenn dieses (J) z. B. der Toxizität 1 entspricht, so bedeutet $A-x=7$, dass die tatsächlich beobachtete Toxizität = 8 war, dass also 1·43 ccm der fraglichen Lösung für die Hervorrufung der betreffenden Hämolyse notwendig waren. Diese Berechnungsweise ist jedoch nicht auf die bei den längsten Reaktionszeiten beobachteten Werte angewendet worden, die wir ausschliesslich für die Bestimmung von J brauchten.

Die berechneten Zahlen sind unter der Annahme gefunden, dass $a=2$ und $b=0$, d. h. dass die Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit die Form hat:

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x)^2$$

oder integriert: $$\frac{1}{A-x_2} - \frac{1}{A-x_1} = K(A_2 - A_1).$$

In dem vorliegenden Falle ist $K = 0{\cdot}0104$ gesetzt, ausgedrückt durch die oben angegebene beliebige Einheit für die Toxinmenge; als Zeiteinheit gilt 1 Minute.

Tabelle 29.

Änderung der Toxizität mit der Zeit bei 6°.

n	0	10	20	30	55	125	400	J
1·0	32·8	7·5	4·5	—	2·8	1·1	1·5	1·5
1·3	33·2	6·1	4·9	—	2·3	1·3	1·2	1·1
1·6	33·5	7·0	5·2	3·1	2·2	1·5	1·0	0·8
2·0	33·7	7·1	3·9	3·1	2·0	1·3	0·6	0·6
Mittelwert:	33·3	6·9	4·6	3·1	2·3	1·3		
Berechnet:	(33·3)	7·4	4·2	2·9	1·6	0·8		

Bei der gleichen Behandlung der Beobachtungen bei 24·5° wurden die folgenden Ergebnisse erhalten.

Tabelle 30.

Änderung der Toxizität mit der Zeit bei 24·5°.

n	0	10	20	30	50	180	450	J
1·0	33·3	2·0	1·3	0·8	0·5	0·1	1·1	1·0
1·3	33·5	2·1	1·2	0·7	0·5	0·1	0·8	0·8
1·6	33·7	2·0	1·2	0·7	0·5	0·2	0·8	0·6
2·0	33·9	1·8	1·0	0·8	0·6	0·3	0·6	0·4
Mittelwert:	33·6	2·0	1·2	0·75	0·52	0·17		
Berechnet:	(33·6)	2·1	1·1	0·72	0·48	0·13		

Da der Wert $A - x_0$, der zwischen 32·8 und 33·9 schwankt, verhältnismässig gross ist, nimmt $\frac{1}{A - x_0}$ einen so geringen Wert an, dass es ohne merklichen Fehler in allen vier Reihen als konstant angesehen werden kann. Hieraus folgt, dass auch alle Werte von x_1 ziemlich konstant sein müssen; dasselbe gilt von allen Werten von x_2 u. s. w. Die obigen Tabellen zeigen, dass dies innerhalb der Versuchsfehler der Fall ist. Dies wird durch den Umstand bewirkt, dass die Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit die oben angegebene Form besitzt.

Die Werte der Tabelle 30 geben $K = 0{\cdot}045$. Hieraus folgt, dass mit dem Ansteigen der Temperatur um 18·5° K im Verhältnis 1:4·3 wächst. Dies entspricht für ein Ansteigen der Temperatur um 10° einer Zunahme von K im Verhältnis 1:2·2.

Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ist also von derselben Grössenordnung wie die Änderung der andern oben mitgeteilten Reaktionsgeschwindigkeiten, so wie allgemein die der Geschwindigkeit chemischer Vorgänge.

Obgleich die obige Gleichung ausserordentlich einfach und von rein empirischer Natur ist, zeigt sich doch bei 24·5° eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung. Bei 6° ist die Übereinstimmung nicht so gut; die Reaktionsgeschwindigkeit scheint

in gewissem Umfange mit wachsender Zeit abzunehmen. Dies rührt wahrscheinlich daher, dass die Temperatur des Eisschrankes nicht völlig konstant gewesen war; sie variierte während der Versuchsdauer ziemlich unregelmässig zwischen 4·5 und 7·0°. Ausserdem ist es praktisch unmöglich, eine Erwärmung der Lösungen beim Operieren mit denselben zu vermeiden, weshalb die Reaktionsgeschwindigkeit im Anfange grösser erschien als später.

Auf alle Fälle ist diese Beziehung für praktische Zwecke ziemlich wertvoll und vom chemischen Standpunkt aus sehr bemerkenswert. Das Merkwürdigste ist, dass sie von Beginn der Reaktion gültig zu sein scheint, obwohl anfangs (bei $t = 10$) bereits $^3/_4$ der reagierenden Menge umgewandelt sind.

Vom theoretischen Gesichtspunkte zeigt die obige Gleichung an, dass während der Einwirkung von Toxin auf Antitoxin zwei Molekeln des erstern einen ausserordentlich geringen Bruchteil des letztern angreifen. Die zuletzt erwähnte Tatsache könnte so erklärt werden, dass die Molekeln des Antitoxins in sehr grossem Umfange grössere Aggregate bilden, die nicht in nachweisbarem Grade mit dem Toxin reagieren. Die Molekeln des Toxins sollten sich darnach nur mit einem sehr kleinen Teile y der Antitoxinmolekeln verbinden, und dieser stände in chemischem Gleichgewicht mit dem andern gemäss der Formel:

$$y^n = (B - x - y)$$

oder:

$$y = (B - x - y)^{\frac{1}{n}},$$

worin n eine grosse Zahl ist.

Anderseits wurde von dem erwähnten Gleichgewicht aus die Schlussfolgerung gezogen, dass während der Reaktion zwischen Toxin und Antitoxin eine Molekel des erstern sich mit einer Molekel des letztern unter Bildung von zwei Molekeln der Verbindung vereinige. Dieser Schluss, der auf der mechanischen Wärmetheorie beruht, ist unzweifelhaft viel wahrscheinlicher als der letztere auf kinetische Betrachtungen gegründete. Es ist daran zu erinnern, dass dies nicht das erste Mal ist, dass sich Reaktionsgeschwindigkeiten anders verhalten, als wir nach der chemischen Reaktionsgleichung zu erwarten geneigt sind.

Die oben gegebene Gleichung ist von so eigenartiger Form, dass eine gründliche Untersuchung ihrer Bedeutung von grossem Interesse wäre. Ein der Verbindung zwischen einer Säure und einer Base analoger Vorgang kann hier natürlich aus dem Grunde nicht vorliegen, weil diese Stoffe so rasch miteinander reagieren, dass eine Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion vereitelt wird.

Quecksilberchlorid und Wasser.

Von

D. Strömholm.

In einer Abhandlung über Quecksilberchloriddoppelsalze[1]) habe ich gelegentlich auch die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Quecksilberchlorid und Wasser in Ätherlösung berührt; ich gebe diese Beobachtungen auch hier etwas vervollständigt wieder, umsomehr als ich da von ungenauen Voraussetzungen in Betreff des Molekularzustandes des Wassers in Ätherlösungen ausgegangen bin.

Proben von reinem Äther wurden auf verschiedene Weisen dargestellt; nachdem konstatiert war, dass diese verschiedenen Proben eine konstante Menge Quecksilberchlorid lösten, wurde der Äther immer in der einfachsten Weise, durch Destillation über Phosphorpentoxyd, gereinigt. [Nur eine Probe, welche nach Destillation über P_2O_5 eine Zeit in Verbin- mit Natriumdrähten stand, bis die anfängliche geringfügige Gasentwicklung längst aufgehört hatte, und die dann klar abpipettiert wurde, zeigte ein um beinahe 1% niedrigeres Lösungsvermögen für Quecksilberchlorid als der gewöhnliche.] Das Lösungsvermögen für Quecksilberchlorid steigt nun sehr bedeutend, wenn dem Äther Wasser beigemischt wird; über die Einwirkung von Alkohol, Essigsäure u. s. f. siehe die citierte Abhandlung. Eine gewogene Menge Wasser wurde in einer abgemessenen Menge reinen Äthers gelöst, wobei das Volumen des Gemisches gleich der Summe der Volume der Bestandteile gesetzt wurde; aus diesem wasserreichsten Äther wurden dann durch successive Verdünnung mit reinem Äther wasserärmere Proben dargestellt. Die Sättigungskonzentration für Quecksilberchlorid bei den verschiedenen Proben wurde teils über freiem Sublimat, teils über verschiedenen Quecksilberchloriddoppelsalzen in der Art bestimmt, dass die feste Substanz mit der Ätherprobe in einer Flasche mit wohl eingeschliffenem Stöpsel rotierte, bis die Konzentration nicht mehr stieg; dies war über Sublimat sicher nach 20 Minuten (Ausnahme bei kompaktern aus kalomelhaltigen Lösungen dargestellten Kristallisationen), bei den hier erwähnten

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **66**, 442.

Doppelsalzen nach 24 Stunden der Fall. Die Sättigungkonzentration für reinen Äther über den Doppelsalzen wurde mit identischem Resultat sowohl von unten wie von oben bestimmt, so dass zuerst mit reinem Äther geschüttelt wurde, bis die Konzentration nicht mehr stieg, dann nach Zusatz von mehr konzentrierter Ätherlösung noch weiter, bis die Konzentration nicht mehr sank. Die Temperatur wurde längere Zeit vor der Entnahme von Proben wenigstens innerhalb 0·2° konstant gehalten. Die von dem in Fünftelgrade eingeteilten Thermometer angegebene Temperatur ist durch Verminderung um 0·4° korrigiert, was in der citierten Abhandlung unterblieben ist. Der Temperaturkoeffizient der Sättigungkonzentrationen ist klein, bei reinem Äther positiv, bei stark wasserhaltendem negativ. Die Quecksilberchloridkonzentration wurde so bestimmt, dass 5 ccm der Lösung abpipettiert und in einem kleinen Becherglase auf sehr schwach erhitztem Wasserbade unter gelindem Umschütteln verdunstet wurden; es wurde hierbei kein Quecksilberchlorid verflüchtigt, auch nicht beim Verdunsten der stärksten wasserhaltigen Lösungen. Die benutzte 5 ccm-Pipette gab nicht ganz 1% zu wenig Wasser ab; weil die Verhältnisse bei Äther anders liegen dürften, ist eine Korrektion, deren Nutzen nicht sicher ist, nicht vorgenommen.

Ich gebe hier zuerst die l. c. Seite 443 befindliche Tabelle wieder, dann die erste auf Seite 448, so eine neue, die Konzentrationen auf molekulare Konzentration pro Liter umgerechnet; der Wert für freies Sublimat in reinem Äther ist durch Abzug von $^1/_4$% korrigiert. In der ersten Kolumne unter H_2O steht die Wasserkonzentration, in der zweiten und fünften unter $HgCl_2$ die Quecksilberchloridkonzentration, in der dritten und sechsten unter relativem Zuwachs die Quecksilberkonzentration in der Ätherprobe durch die Konzentration desselben in reinem Äther dividiert; die Werte unter k werden weiter unten besprochen.

Sättigungskonzentration von Quecksilberchlorid in wasserhaltigem Äther bei 16·6°.

1. H_2O	über freiem Sublimat			über $(CH_3)_4NCl + 6HgCl_2$		
	$HgCl_2$	Relativer Zuwachs	k	$HgCl_2$	Relativer Zuwachs	k
0·39222	0·31003	2·046	0·1578	0·08664	2·536	0·1427
0·32668	0·28487	1·880	0·1617	0·07786	2·279	0·1495
0·26111	0·25890	1·709	0·1671	0·06900	2·019	0·1580
0·19555	0·23387	1·544	0·1691	0·06029	1·765	0·1677
0·13111	0·20694	1·366	0·1763	0·05165	1·512	0·1803
0·06556	0·17948	1·184	0·1863	0·04280	1·253	0·1986
0	0·15151	1	—	0·03417	1	—

2. Verbindung	$HgCl_2$ in reinem Äther	$HgCl_2$ in Äther von Wassergehalt 0·27556	Relativer Zuwachs	k
$HgCl_2$	0·15151	0·26472	1·744	0·1657
$(CH_3)(CH_3CH_2CH_2)_2.SCl + 6\,HgCl_2$	0·06730	0·12930	1·921	0·1671
$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3CH_2CH_2) + 6\,HgCl_2.SCl$	0·04044	0·08345	2·064	0·1547
$(CH_3)_4NCl + 6\,HgCl_2$	0·03417	0·07063	2·067	0·1575
$(C_2H_5)_3SCl + 6\,HgCl_2$	0·02635	0·05683	2·157	0·1481
$(CH_3)(C_2H_5)_2SCl + 6\,HgCl_2$	0·02089	0·04601	2·212	0·1448
$(CH_3)_2H_2NCl + 2\,HgCl_2$	0·00627	0·01439	2·294	0·1415

3. Verbindung	$HgCl_2$-Konzentration in Äther von Wassergehalt 0	0·21055			0·42111		
			Relativer Zuwachs	k		Relativer Zuwachs	k
$HgCl_2$	0·15151	0·23874	1·576	0·1716	0·31956	2·109	0·1583
$(CH_3)(CH_3CH_2CH_2)_2.SCl + 6\,HgCl_2$	0·06730	0·11572	1·719	0·1719	0·16170	2·402	0·1518
$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3CH_2CH_2).SCl + 6\,HgCl_2$	0·04044	0·07203	1·781	0·1714	0·10344	2·573	0·1462
$(CH_3)(C_2H_5)_2.SCl + 6\,HgCl_2$	0·02089	0·0400	1·915	0·1545	0·05941	2·845	0·1296

In der Sättigungskonzentration der ersten Tabelle über freiem Quecksilberchlorid bei variierendem Wassergehalt hat man ein einfaches Mittel, den Gehalt von (alkoholfreiem) Äther an Wasser zu bestimmen, welches im folgenden benutzt ist. Aus einer Quecksilberchloridkonzentration, welche zwischen zwei Werte der Tabelle fällt, ist der entsprechende Wassergehalt unter der Voraussetzung berechnet, dass zwischen zwei angrenzenden Punkten der Tabelle Proportionalität zwischen Variationen an Wasser- und an Quecksilberchloridkonzentration besteht, welche Annahme keinen die experimentellen Fehler der Tabelle übersteigenden Fehler herbeiführen dürfte. Für Bestimmung von oberhalb des Gebietes der Tabelle liegenden Wassersgehalten wird mit einem oder zwei Volumen reines Äthers verdünnt.

Bei Betrachtung der Kolumnen, welche den relativen Zuwachs der Sättigungkonzentrationen zeigen, finden wir, dass dieser Zuwachs bei verschiedenen Bodenkörpern nicht derselbe ist, sondern immer um so grösser, je kleiner der absolute Wert der Sättigungskonzentration ist, wiewohl nicht in dem Grade, dass Kreuzungspunkte aufgefunden werden. Zwei Lösungsmittel, welche mit demselben Körper im Gleichgewicht sind, sind es auch miteinander bezüglich der in Lösung gehenden Substanz, so dass, wenn die verschiedenen Ätherproben durch Wände getrennt werden könnten, welche für Quecksilberchlorid, nicht aber für

Äther oder für Wasser durchlässig wären, die Sache sich so stellen würde, dass zwischen den verschiedenen Flüssigkeiten der Teilungskoeffizient für Quecksilberchlorid nicht konstant wäre, sondern bei sinkender Quecksilberchloridkonzentration immer mehr zu Gunsten der wasserreichern Ätherproben verschoben würde. Die Ansteigung an Lösungsvermögen für Quecksilberchlorid kann dann nicht, wenigstens nicht ausschliesslich, auf der Veränderung des Mediums beruhen, denn dann müsste ein konstanter Teilungskoeffizient bestehen, sondern irgend eine Veränderung des Molekularzustandes des Quecksilberchlorids muss eintreten.

Zuerst war zu prüfen, ob in wasserfreiem Äther komplexe, auf Zusatz von Wasser depolymerisierte Moleküle $(HgCl_2)_n$ bestehen. Alkohol (welcher aus den Doppelsalzen fast nur reines Sublimat löste) löste folgende Mengen $HgCl_2$, als HgS bestimmt; die Zahlen bezeichnen Gramme in 5 ccm:

$HgCl_2$	$(CH_3)_4NCl + 6\,HgCl_2$	$(CH_3)(C_2H_5)_3SCl + 6\,HgCl_2$	Verhältnis
1·5432	0·3579	0·2260	6·83 : 1·58 : 1

Reiner Äther löste in 5 ccm:

0·2053	0·0463	0·0283	7·26 : 1·66 : 1

Das Teilungsverhältnis ist fast konstant, die Abweichung kann auf dem Wassergehalt des Alkohols beruhen; Quecksilberchlorid hat also in Äther dasselbe Molekulargewicht wie in Alkohol, in welchem es nach Beckmann monomolekular ist. Dies wurde durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger bestätigt; 0·5610 g $HgCl_2$ in 30·529 g reinem Äther gelöst, bewirkten eine Kochpunktserhöhung von 0·140°; gefundenes Molekulargewicht 277, berechnet 271.

Es ist dann nur an eine Reaktion zwischen $HgCl_2$ und H_2O zu denken, welche, da ich jetzt eine nennenswerte Hydrolyse kaum für annehmbar halte, nur in einer Verbindung zu in Äther leicht löslichen Hydraten bestehen kann. Die ungleiche Ansteigung der Quecksilberchloridkonzentrationen beruht dann einfach darauf, dass bei kleinem Quecksilberchloridgehalt die disponible begrenzte Wassermenge zur Bildung einer relativ grössern Menge Hydrat zureicht, als wenn der Gehalt an $HgCl_2$ gross ist. Um eine Orientierung über die vorhandenen Gleichgewichtsverhältnissen zu bekommen, habe ich eine auf die Reaktionsformel $HgCl_2 + H_2O \rightleftarrows HgCl_2H_2O$ gegründete Rechnung ausgeführt. Es wird angenommen, dass nur die einfachen Wassermoleküle an der Reaktion teilnehmen. Die Polymerisationsverhältnisse des Wassers in Ätherlösung sind nach Zahlen von Linebarger[1]) bekannt, sie beziehen sich jedoch

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 504 (1894).

auf den Kochpunkt des Äthers; es ist das Wasser in Grammen, in 100 g Äther, sowie der entsprechende Bruchteil einfacher Moleküle angegeben. Nach Schiffs Wert 0·6950 für das spezifische Gewicht des Äthers beim Kochpunkte habe ich zuerst die molekulare Wasserkonzentration pro Liter (die entgegengesetzten Korrektionen für Siedepunktserniedrigung, welche grössere spezifische Gewichte bewirkt und direkte Volumenzunahme durch Zusatz von Wasser sind nicht angebracht), dann die Gleichgewichtskonstante nach der Formel $\frac{[C_{H_2O}]^2}{2[C_{H_4O_2}]} = k$ berechnet. Die Werte für k zeigen (von einem wahrscheinlichen Druckfehler in Linebargers Ziffern abgesehen) einen schwachen Gang; ich habe folgende Werte benutzt: für eine molekulare Konzentration des Wassers unter 0·0965, $k = 0{\cdot}37253$; zwischen 0·0965 — 0·4054, $k = 0{\cdot}39793$; für höhere Konzentration, $k = 0{\cdot}41042$.

Die Gleichgewichtsgleichung der angenommenen Reaktion ist:

$$\frac{[C_{HgCl_2}][C_{H_2O}]}{[C_{HgCl_2H_2O}]} = k.$$

Es wird eingeführt für $[C_{HgCl_2}]$ die Quecksilberchloridkonzentration in über der Verbindung gesättigtem reinem Äther, für $[C_{HgCl_2H_2O}]$ die Konzentration in dem fraglichen wasserhaltigen Äther minus $[C_{HgCl_2}].[C_{H_2O}]$; die Konzentration einfacher, ungebundener Wassermoleküle ist nach den Linebargerschen Konstanten berechnet, nachdem vom bekannten Wassergehalt $[C_{HgCl_2H_2O}]$ abgezogen ist. Es ist also die Annahme gemacht, welche überall im folgenden gilt, dass die Konzentration des nicht an Wasser gebundenen Quecksilberchlorids über demselben Bodenkörper immer dieselbe ist, also durch die Konzentration im reinen Äther ausgedückt. Diese Annahme ist wohl kaum völlig exakt, aber auch nicht sehr unzutreffend.

Die in der Tabelle angegebenen Werte für k zeigen, dass k zwar nicht konstant ist, jedoch in gewissen Konzentrationsgebieten nicht sehr variiert; dies beruht, wie weiter unten gezeigt wird, z. Tl. darauf, dass entgegengesetzte Beeinflussungen sich aufheben; bei grossen Wasser- und kleinen Quecksilberchloridgehalten weichen die Werte mehr ab, und endlich in extremern, hier nicht angegebenen Fällen sind sie völlig abweichend. Die nach Linebarger berechneten Konstanten beziehen sich zwar auf eine höhere Temperatur, aber mögliche Korrektionen können in keiner Richtung die Sachen verbessern. Nichts deutet an, dass man irgendwo zur Löslichkeitsgrenze eines Hydrats gekommen ist, wie auch kein festes Hydrat bekannt ist; immer werden die Sättigungskonzentrationen durch die Sättigung an freiem Queck-

silberchlorid bestimmt. Die k-Werte fallen nun teils bei erhöhtem Wassergehalt, teils wenn dieser konstant ist, bei sinkender Quecksilberchloridkonzentration. Die Annahme einer rein physikalischen Erhöhung des Lösungsvermögens durch den Wassergehalt, d. h. dass $[C_{HgCl_2}]$ bei grössern Wassergehalten grösser zu setzen wäre, würde wohl jene, nicht aber diese Gangrichtung erklären. Eine einheitliche Erklärung wird dagegen durch Annahme von höhern Hydraten gewonnen; wenn man die Rechnung unter Annahme eines Dihydrats, also nach der Gleichung $\frac{[C_{HgCl_2}][C_{H_2O}]^2}{[C_{HgCl_2 2H_2O}]} = k'$ ausführt, bekommt man k'Werte, deren Gangrichtung in beiden Fällen den für Monohydrat gefundenen entgegengesetzt ist. Bei der letzten Zeile der ersten Tabelle, also bei der kleinsten Wasserkonzentration, macht sich eine andere Gangrichtung geltend, k ist hier bei der kleinern Quecksilberchloridkonzentration höher; die Annahme eines Hydrats $(HgCl_2)_2H_2O$ würde hier eine entgegengesetzte Gangrichtung herbeiführen, ist daher als Erklärung brauchbar.

Die benutzte Untersuchungsmethode hat also folgende Leistungsfähigkeit gezeigt. Sie hat völlig sicher gezeigt, dass die zwei in der Ätherlösung zusammentreffenden Stoffe sich miteinander verbinden und dürfte in Fällen, wo eine Untersuchung in solcher Hinsicht von Interesse ist, brauchbar sein. Die völlige Kenntnis der zwischen den zwei Stoffen bestehenden Gleichgewichtsverhältnisse hat sie nur deshalb nicht leisten können, weil diese sehr kompliziert sind.

Ich habe noch einige Versuche gemacht, um einigen Einblick in die verwickelten Verhältnisse in diesen Lösungen zu bekommen. Um Lösungen zu bekommen, wo der Gehalt an freiem Wasser sowohl wie an freiem Quecksilberchlorid als bekannt angesehen werden könnten, wurde reiner Äther gesättigt durch gleichzeitige Berührung mit einer $HgCl_2$ abgebenden Substanz (einem Doppelsalz oder freiem Sublimat), und mit einer wasserabgebenden Substanz (einer Kristallwasserverbindung oder Wasser), wobei folgende Tabellen erhalten wurden. (Wie die Wasserbestimmung ausgeführt ist, ist oben angegeben.) Tabelle siehe S. 69.

Als relativer Zuwachs ist bezeichnet die Quecksilberchloridkonzentration dividiert durch die Konzentration über demselben Bodenkörper in wasserfreiem Äther, resp. die Wasserkonzentration dividiert durch die Wasserkonzentration über derselben wasserabgebenden Substanz in quecksilberchloridfreiem Äther. Es wird wie oben die Annahme gemacht, dass die Konzentration an freiem $HgCl_2$ immer dieselbe über derselben $HgCl_2$-Substanz ist, sowie dass die Konzentration an freiem Wasser über

Reiner Äther bei 16·6° gesättigt über:						
		$HgCl_2$	Relativer Zuwachs	H_2O	Relativer Zuwachs	Gebund. $HgCl_2$: gebund. H_2O
$Na_2SO_4 + 10\,aq$	$+ HgCl_2 + (CH_3)_4NCl$	0·39379	2·599	0·63779	2·260	1 : 1·467
„	$+ 6\,HgCl_2$	0·08066	2·361	0·35556	1·260	1 : 1·578
„	—	—	—	0·28221	1	
H_2O	$+ HgCl_2 + (CH_3)_4NCl$	0·57499	3·751	1·23780	2·628	1 : 1·810
„	$+ 6\,HgCl_2$	0·11336	3·318	0·63111	1·340	1 : 2·020
„	—	—	—	0·47112	1	

demselben H_2O-Körper dieselbe ist; unter diesen Annahmen sind die in der letzten Kolumne verzeichneten Verhältnisse berechnet. Die Gleichgewichtsgleichungen vom Typus $\frac{[C_{HgCl_2}][C_{H_2O}]^n}{[C_{HgCl_2)H_2O)_n}]} = k$ zeigen, dass bei konstantem $[C_{H_2O}]$ die relativen Zuwachse an Quecksilberchlorid konstant sein müssen, wenn nur nicht Polymerisation stattfindet, d. h. ein Vorgang, für den die Gleichung $\frac{[C_{HgCl_2}]^n[C_{H_2O}]}{[C_{(HgCl_2)_n\,H_2O}]} = k$ gilt; im letzten Falle müsste der relative Zuwachs grösser sein, wenn $[C_{HgCl_2}]$ grösser ist. In der Tat zeigen die in der vierten Kolumne stehenden Werte eine nicht unbedeutende Zunahme von $(CH_3)_4NCl + 6\,HgCl_2$ gegenüber freiem Sublimat, wie wir ja auch schon oben zur Annahme von Hydraten $(HgCl_2)_2H_2O$ geführt wurden. In Übereinstimmung mit dieser Annahme sind die in der letzten Kolumne aufgeführten Verhältnisse, welche die mittlere Zusammensetzung der Hydrate ausdrücken, für freies Sublimat etwas grösser als für $(CH_3)_4NCl + 6\,HgCl_2$. Es ist leicht zu sehen, ob die relative Mehraufnahme von Quecksilberchlorid über $HgCl_2$ als über $(CH_3)_4NCl + 6\,HgCl_2$ völlig auf Bildung von $(HgCl_2)_2H_2O$ fällt; wenn wir diese Mehraufnahme und ein halbes Äquivalent Wasser von den über freiem Sublimat erhaltenen Zahlen abziehen, finden wir dann die Verhältnisse der letzten Kolumne zu 1 : 1·637 (über Glaubersalz) und 1 : 2·08 (über Wasser); sie stimmen dann besser mit denselben Verhältnissen über $(CH_3)_4NCl + 6\,HgCl_2$, doch sind sie jetzt ein wenig zu klein; vielleicht sind noch andere Hydrate $(HgCl_2)_2)(H_2O)_n$ in kleiner Menge anwesend.

Für die Wasseraufnahme gelten ähnliche Regeln; der relative Zuwachs an Wassergehalt bei derselben Konzentration an freiem Quecksilberchlorid ist über verschiedenen wasserabgebenden Substanzen nicht derselbe, sondern bei grösserer Konzentration des freien Wassers grösser,

also grösser über Wasser als über Glaubersalz; dies wäre noch schärfer hervorgetreten, wenn bei Berechnung des relativen Zuwachses die über demselben H_2O-Körper konstante Menge ungebundener H_4O_2-Moleküle abgezogen würde. Das zeigt, dass polymolekulare Reaktionen vom Typus $\frac{[C_{HgCl_2}][C_{H_2O}]^n}{[C_{HgCl_2(H_2O)_n}]} = k$ stattfinden, wie auch die Relation $HgCl_2 : H_2O$ über denselben $HgCl_2$-Körper bei steigendem Gehalt an freiem Wasser sehr zu Gunsten des Wassers verschoben wird. Die Durchschnittszusammensetzung der Hydrate entspricht in den extremsten Fällen etwa $HgCl_2(H_2O)_2$, und da sicher hier ein grosser Prozentgehalt an niedern Hydraten vorhanden ist, muss also auch eine nicht unbedeutende Menge von noch wasserreichern Hydraten in diesen Lösungen existieren; in der Tat, wenn man die Mehraufnahme von Wasser über H_2O nebst einem halben Äquivalent $HgCl_2$ abzieht, also diese Mehraufnahme als nur von $HgCl_2(H_2O)_2$ herrührend ansieht, ist das Molekülverhältnis $HgCl_2 : H_2O$ des Rückstandes noch bedeutend kleiner als über Glaubersalz, also müssen noch wasserreichere Hydrate in hohem Grade mitwirken. Wenn also die Annahme nur des Hydrats $HgCl_2H_2O$ in wasserärmern Lösungen eine noch erträgliche Konstante gab, was doch zum Teil auf Kompensation entgegenwirkender Beeinflussungen beruhen muss, so ist sie bei grössern Wassergehalten völlig unkorrekt. Wiewohl kein einziges festes Hydrat des Quecksilberchlorids bekannt ist, existiert in Lösungen ein ganz verwickelter Komplex solcher Hydrate, in der Tat so viele, dass die exakte Berechnung des Gleichgewichtszustandes zur Zeit wohl kaum möglich ist.

Folgende, während der Arbeit beobachtete Details mögen angeführt werden. Die Löslichkeit von Sublimat in Wasser wird durch die Anwesenheit von Äther nur wenig beeinflusst; eine mit Äther und Quecksilberchlorid gesättigte Wasserlösung enthielt etwa 10 % weniger $HgCl_2$ als eine reine gesättigte Wasserlösung. — Zwischen Äther und Wasser besteht ein bei verschiedenen Verdünnungen fast konstanter Teilungskoeffizient, indem bei 16·8° folgende Konzentrationen, als Gramme in Litern ausgedrückt, gefunden wurden:

$$\frac{\text{Äther}}{\text{Wasser}} \quad \frac{15{\cdot}52}{5{\cdot}66} = 2{\cdot}74; \qquad \frac{129{\cdot}64}{45{\cdot}14} = 2{\cdot}87;$$

eine sehr geringe Verschiebung zu Gunsten des Äthers scheint bei hohen Konzentrationen wahrnehmbar zu sein. Der Temperaturkoeffizient für dieses Teilungsverhältnis ist bedeutend, wie zu erwarten war, da bei steigender Temperatur die Löslichkeit von Quecksilberchlorid in Wasser stark anwächst, während sie in wasserhaltigem Äther schwach abnimmt. Der

Teilungskoeffizient $\frac{\text{Äther}}{\text{Wasser}}$ war bei $0^0 = \frac{87{\cdot}28}{17{\cdot}80} = 4{\cdot}90$; bei $14{\cdot}6^0 = 3{\cdot}02$ (loc. cit. Seite 451); bei $16{\cdot}8^0 = 2{\cdot}80$ (im Mittel).

Bei dieser Gelegenheit mögen folgende Bemerkungen zur bessern Beleuchtung einiger von mir (loc. cit. S. 530) diskutierter Tatsachen gemacht werden. Es geht hervor, dass zwischen der $HgCl_2$-Konzentration eines über einer Doppelsalzkombination (loc. cit. S. 436) gesättigten reinen Äthers, welche ich die Tension der Doppelsalzkombination gegen reinen Äther genannt habe, und dem Gehalt der über derselben Kombination gesättigten Wasserlösung an nicht an RCl gebundenem Quecksilberchlorid Proportionalität besteht, wenn man von Polymerisationen absieht, was auch für andere Lösungsmittel der Doppelsalze als Wasser gelten muss; die Gehalte der Lösungen in den verschiedenen Lösungsmitteln werden durch Gleichungen, wie: $\frac{[RClHgCl_2][HgCl_2]}{[RCl(HgCl_2)_2]} = k$, für die Gleichgewichte zwischen den zwei Bodenkörpern reguliert. Proportionalität in den verschiedenen Lösungsmitteln kann stattfinden, wenn der Einfluss von der Löslichkeit der zwei Doppelsalze dadurch eliminiert wird, dass sie in verschiedenen Lösungen immer in demselben Verhältnis zu einander stehen, und weiter alle k-Werte von einem Lösungsmittel zum andern gleichmässig verschoben werden. — Ich hatte gefunden, dass die Grösse der Tensionen der Grenztypensalze $RCl + 6\,HgCl_2$ zur Konstitution von R in einer deutlich nachweisbaren, bei einer langen Reihe von Körpern geprüften, ziemlich ausgesprochenen wiewohl nur als qualitative Regeln formulierbaren Abhängigkeit stand, wie auch in einem einfachen Zusammenhange mit den spezifischen Gewichten der Doppelsalze. (Dies gilt nur von den Grenztypensalzen, niedere Doppelsalze folgen diesen Regeln nur zum Teil und mit Ausnahmen; ein Parallelismus zwischen den Tensionen der Grenztypensalze und der niedern Doppelsalze besteht nicht.) Wenn eine Gleichung, wie: $\frac{[RCl(HgCl_2)_n][HgCl_2]^{m-n}}{[RCl(HgCl_2)_m]} = k$, die Quecksilberchloridkonzentration über den zwei Bodenkörpern reguliert, wäre diese von drei Faktoren bestimmt, den Löslichkeiten der zwei Doppelsalze und der Grösse von k, welche zu einander nicht in Beziehung gestellt werden können. Durchgreifende einfache Regelmässigkeiten bei den Tensionen scheinen nicht begreiflich, wenn nicht der Einfluss der zwei Löslichkeiten auf umständliche Weise eliminiert wird. Die Annahme, welche ich da machte, dass die Reaktion nicht in der Ätherlösung stattfindet, dass die Löslichkeit der Doppelsalze allzu minimal ist, als dass sie sich neben einem direkten Austausch von Quecksilber-

chlorid zwischen der Lösung und den festen Phasen als für das Gleichgewicht bestimmend geltend machen könne, ist nicht hinlänglich, wenn man berücksichtigt, dass man dieselben Regelmässigkeiten durch Bestimmung der Konzentration des freien Quecksilberchlorids in einer über Kombinationen der Grenztypensalze mit niedern Doppelsalzen gesättigten Wasserlösung bekommen würde. Die oben erwähnte Elimination des Einflusses der Löslichkeit der Doppelsalze muss in einer andern Art stattfinden. In der Tat, wenn wie bei der Zersetzung der Grenztypensalze Doppelsalze von sehr unähnlichen Typen auf dem Boden liegen, tritt in der Gleichgewichtsgleichung die Quecksilberchloridkonzentration in hoher Potenz auf, wird daher auch durch ziemlich bedeutende Verschiebungen der relativen Löslichkeit der Doppelsalze wenig beeinflusst.

Die übrigen bei den Doppelsalzen aufgefundenen Regeln werden bei Annahme einer Reaktion in der Lösung nicht in andere Beleuchtung gestellt. So können wir zur Orientierung über die Begünstigung der Grenzsalze folgende Annahmen machen: von einem gewissen niedern Doppelsalze haben für jede neue Addition eines $HgCl_2$ in den successiven Formeln $\frac{[C_{RCl,HgCl_2)_n}][C_{HgCl_2}]}{[C_{RCl(HgCl_2)_{n+1}}]} = k$ alle k denselben Wert, weiter sei die wirkliche Löslichkeit jedes um ein $HgCl_2$ reichern Doppelsalzes um einen konstanten Bruchteil vermindert, bei Sättigung also die Verhältnisse der molekularen Konzentrationen $\frac{[C_{RCl,HgCl_2)_n}]}{[C_{RCl(HgCl_2)_{n+1}}]} = m$ (m konstant); auf dem Boden liege $RCl(HgCl_2)_n$, und wir vergrössern successive die Konzentration von $HgCl_2$, um die Ausscheidung des nächst höhern stabilen Doppelsalzes zu bewirken; $RCl(HgCl_2)_{n+1}$ kann sich dann ausscheiden, wenn $[C_{HgCl_2}] = \frac{k}{m}$ ist; $RCl(HgCl_2)_{n+4}$, z. B. wie man durch Multiplizieren von vier Gleichungen findet, wenn $[C_{HgCl_2}]^4 = \frac{k^4}{m^4}$; unter den gemachten Voraussetzungen würden also alle höhern Doppelsalze sich bei derselben Konzentration ausscheiden können. Ein Moment, welches das Grenzsalz bei niederer $HgCl_2$-Konzentration als die übrigen, welche also instabil werden, zur Ausscheidung bringt, kann nur darin gefunden werden, dass bei jeder neuen $HgCl_2$-Addition entweder die m-Werte immer grösser oder die k-Werte immer kleiner werden. Jenes ist unwahrscheinlich, weil nach aller Analogie der Einfluss der Addition eines neuen $HgCl_2$ auf die physikalischen Eigenschaften wenigstens nicht grösser ist, wenn schon mehrere $HgCl_2$ früher hinzuaddiert waren; diese letztere, einzig wahrscheinliche Annahme leitet zu den von mir (loc. cit. Seite 548) gemachten Überlegungen —

Nur die (loc. cit. Seite 529) zur Erklärung der langsamen Ausscheidung von $(C_2H_5)_4NCl + 3\,HgCl_2$ gemachten Annahmen von Umlagerungen sind, wenn auch unter dem Äther die Reaktion nur in der Lösung vor sich geht, kaum aufrecht zu halten, wiewohl anderseits auch schwer zu ersetzen. — Eine ähnliche Betrachtung der in den Lösungen stattfindenden Reaktionen hebt bezüglich der Untersuchung einer Verbindungsreihe durch Aufsuchung der als feste Phasen stabilen Verbindungen nur hervor, dass die Kenntnis der Reihe lückenhaft ist, denn in der Lösung sind gewiss auch andere nicht im festen Zustande existenzfähige Reihenglieder vorhanden; aber wenn man z. B. auf die Einwirkung verschiedener Konzentrationen von $HgCl_2$ auf die in der Lösung vorhandenen Verbindungskomplexe eine solche vollständige Untersuchung gründen wollte, wären fast ideal exakte, zur Zeit gar nicht zu erzielende Werte von nöten.

Upsala, Universitätslaboratorium.

Ein Versuch, die relativen Mengen von Krypton und Xenon in der atmosphärischen Luft zu bestimmen.

Von

Sir William Ramsay[1]).

Als Dr. Travers und ich die Gase Krypton und Xenon aus der Luft isolierten, hatten wir nur eine ungenaue Vorstellung von der Gesamtmenge flüssiger Luft, durch deren Verdampfung diese Gase erhalten worden waren. Auch kam es uns mehr auf die Isolierung der Gase in reinem Zustande, als auf die Bestimmung des Verhältnisses an, in welchem dieselben in der Atmosphäre vorhanden sind. Unsere Kenntnis über die Zusammensetzung der Luft ist jedoch unvollständig, solange nicht der gesamte Betrag von Krypton, Xenon, Neon und Helium bestimmt worden ist. Eine Untersuchung betreffs der zwei letzten Elemente ist von Dr. Travers ausgeführt worden.

Bei unsern eigenen Versuchen über diese Gase[2]) massen wir nicht die Gesamtmenge der verdampften Luft. Wir gebrauchten flüssige Luft für verschiedene Zwecke und sammelten mehrere Monate lang die Rückstände, wobei wir dieselben in einen grossen Gasbehälter verdampfen liessen. Nach unserer Schätzung (die allerdings nur eine grobe Annäherung bedeutet) hatten wir in dieser Weise die Rückstände von etwa dreissig Litern flüssiger Luft gesammelt; und auf Grund dieser Voraussetzung hielten wir die folgenden Angaben für nicht unwahrscheinlich: Helium ein bis zwei Teile auf Million Teile gasförmiger Luft, Neon 1 : 100000; Krypton 1 : Million, Xenon 1 : 20 Millionen. Diese Zahlen ruhten aber auf einer sehr unsichern Grundlage.

Die ersten vorläufigen Versuche der vorliegenden Untersuchung sollten darüber Aufschluss geben, ein wie grosser Teil der durch den Hampsonschen Verflüssiger geführten Luft in Flüssigkeit umgewandelt wird. Die Ergebnisse waren jedoch ungenau, und ich möchte lieber die Resultate anführen, die durch spätere in einem viel grössern Massstabe angestellte Versuche gewonnen worden sind. Wir liessen den Kompressor $6^1/_2$ Tag jeden Vormittag und Nachmittag einige Stunden gehen; die verflüssigte Luft wurde nach jeder Verflüssigung gewogen, und die

[1]) Übersetzt von A. Mittasch.

[2]) „Argon and its Companions“: Phil. Trans. **197**, A., 47—89.

entweichende Luft durch einen grossen Gasmesser geschickt, wo ihr Volumen bestimmt wurde. Die entweichende Luft hatte infolge partieller Entfernung von Sauerstoff und Argon eine etwas niedrigere Dichte als gewöhnliche Luft; die Versuche waren jedoch nicht genau genug, um eine Berücksichtigung dieses Umstandes angezeigt erscheinen zu lassen. Die gegebenen Volume sind indessen für Änderungen von Druck und Temperatur korrigiert. Im ganzen passierten 179·7 kg gasförmiger Luft die Gasuhr, und 10·8 kg flüssige Luft wurden gesammelt. Während des Sammelns verdampfen ungefähr 6% der flüssigen Luft; fügt man diese Menge hinzu, so musste das Gesamtgewicht der verflüssigten Luft 11·4 kg betragen.

Die Gesamtmenge des vom Kompressor aufgenommenen und dem Verflüssiger übermittelten Luft war demnach $= 179·7 + 11·4 = 191·1$ kg, und der verflüssigte Bruchteil betrug ein wenig unter 6%. Man kann ohne merklichen Fehler den Betrag der Verflüssigung zu 6% angeben.

Während dieser Versuche wurde der Druck auf 190 Atmosphären gehalten; und die Abgabe von Luft durch das Ventil der Verflüssigers blieb ziemlich gleichförmig. Einzelne Ablesungen zu verschiedenen Zeiten ergaben einen Durchgang von Luft $= 0·244$, 0·230, 0·258, 0·261, 0·248 und 0·239 kg pro Minute; diese Zahlen zeigen die gleichförmige Tätigkeit des Apparates.

Es war von Interesse zu sehen, ob Argon sich in dem verflüssigten Anteil der Luft konzentriert, oder ob der grösste Teil als Gas entweicht. Die Siedepunkte der hauptsächlichen atmosphärischen Gase sind an der absoluten Temperaturskala: Stickstoff 77·54°; Argon 86·90°; Sauerstoff 90·5°. Die Unterschiede sind 9·36°, bezw. 3·6°; es war darum zu erwarten, dass sich das Argon in der Flüssigkeit konzentrieren würde.

Es wurde daher ein Versuch ausgeführt, bei welchem wir 12·73 g frisch gesammelter flüssiger Luft in einem doppelwandigen Vakuumgefäss sieden liessen, und die Gase direkt über metallisches Kupfer und eine Magnesiumkalkmischung führten; das erhaltene Argon mass 165 ccm bei 0° und 760 mm Druck. Das Gewicht des Argons war $= 0·2943$ g oder, auf 1 g flüssige Luft bezogen $= 0·02312$ g. Nun enthält 1 g der atmosphärischen Luft 0·0129 g Argon; also wird durch den Verflüssigungsprozess der prozentische Gehalt der Luft an Argon nahezu verdoppelt. Es ist darum sehr vorteilhaft, Argon aus verflüssigter Luft herzustellen.

Wenn also schon der Prozentgehalt von Argon in Luft durch Verflüssigung verdoppelt wurde, so war es um so mehr wahrscheinlich, dass Krypton und Xenon durch diesen Vorgang vollständig aus der gasförmigen Luft entfernt und verflüssigt wurden. Unterwirft man dem-

nach verflüssigte Luft einer zweiten Verflüssigung, indem man sie durch den Kompressor absieden lässt, so müssten Krypton und Xenon hierdurch eine Konzentrierung erfahren und vollständig in dem verflüssigten Anteil zu finden sein. Es wurde darum ein Versuch angestellt, bei welchem etwa 100 kg gasförmige Luft den Verflüssiger passierten; den verflüssigten Anteil (gegen 6 kg) liessen wir abermals unter Zufügung von etwas (durch den Kompressor eingezogener) gasförmiger Luft durch den Verflüssiger gehen. Durch einen unglücklichen Zufall jedoch gingen $^9/_{10}$ der durch die zweite Verflüssigung gesammelten Luft verloren, und die Menge von Xenon und Krypton in dem zurückbleibenden Zehntel, das etwa 10 kg gasförmige Luft repräsentierte, liess es nicht angezeigt erscheinen, den mühsamen Versuch zu wiederholen. Ich hege jedoch keine Zweifel, dass, wenn diese Versuche nicht die Mengenbestimmung, sondern lediglich die Herstellung von Krypton und Xenon zum Zweck gehabt hätten, dieselben eine gute Trennung ergeben haben würden.

Die aus 191·1 kg gasförmiger Luft durch Verflüssigung von 6% erhaltene flüssige Luft wurde, einige Liter auf einmal, in einen grossen Glasballon mit gegen 5 Liter Kapazität gesaugt, der mit einem Gummistopfen versehen war, durch welchen ein weites Rohr führte, das mit einer doppelten durch Elektromotor getriebenen Fleusspumpe verbunden werden konnte. Durch eine zweite Bohrung des Stopfens führte ein Heber, der mittels eines Messinghahnes geschlossen werden konnte; dieses Rohr diente dazu, die flüssige Luft in den Ballon überzuführen. Mit dem Innern des Gefässes war ferner ein Manometer verbunden, das den Druck anzeigte, unter dem die Flüssigkeit siedete. Der Druck betrug ungefähr 250 mm, was einer Siedetemperatur von etwa -195^0 entspricht. Das Sieden ging ganz ruhig, ohne jedes Stossen, von statten; zuweilen war es notwendig, den Ballon schwach zu erwärmen, um die Verdampfung etwas zu beschleunigen. Die Destillation bei einer niedrigen Temperatur sollte dazu dienen, den Dampfdruck von Krypton und Xenon in der flüssigen Luft zu erniedrigen und so die Verdampfung dieser Elemente wenn nicht vollständig zu verhüten, so doch in hohem Masse einzuschränken. Die Gesamtmenge der flüssigen Luft wurde in dieser Weise auf etwa 200 ccm reduziert.

Der diese Luft enthaltende Ballon wurde mit einem weiten Eisenrohr verbunden, das etwa 20 kg reduziertes und auf starke Rotglut erhitztes Kupfer enthielt. Der Rückstand der flüssigen Luft bestand natürlich zum grössten Teile aus Sauerstoff, da der leichter flüchtige Stickstoff in stärkerm Grade verdampft war. Nach dem Durchgang durch dieses Rohr betrug das Gasvolumen ungefähr 50 Liter.

Es kann eingewandt werden, dass während der Verdampfung der Luft, selbst bei — 195°, ein grosser Betrag des Kryptons und Xenons als Gas entweichen kann. Es ist nicht möglich, den in solcher Weise bewirkten Verlust zu bestimmen; jedoch steht fest, dass bei — 195° der Dampfdruck des Kryptons nur 2·8 mm und der des Xenons 0·02 mm beträgt. Diese Zahlenwerte wurden in folgender Weise erhalten. Indem wir die Bestimmung der Dampfdrucke des Quecksilbers durch Ramsay und Young[1]) und die durch Ramsay und Travers ausgeführte Messung der Dampfdrucke von Krypton und Xenon aufeinander bezogen, erhielten wir das Verhältnis der absoluten Siedetemperaturen von Quecksilber einerseits, Krypton und Xenon bezw. anderseits, zwischen den Drucken 300 und 3000 mm, nebst zwei additionellen Daten — den Temperaturen von Krypton bei den Drucken 9 und 17·4 mm. Die Zahlenwerte sind die folgenden:

Druck	Temperatur des *Hg* (absolute Skala)	Temperatur dss Kryptons (absolute Skala)	Verhältnis	Temperatur des Xenons (absolute Skala)	Verhältnis
9·0 mm	454·8°	94·2°	0·1851	—	—
300	582·2	110·4	0·1897	148·9	0·2257
400	596·4	113·8	0·1909	153·2	0·2569
500	609·0	116·1	0·1904	156·8	0·2575
600	617·9	118·35	0·1915	159·7	0·2583
700	626·5	120·2	0·1918	162·0	0·2586
760	631·2	121·3	0·1922	163·9	0·2597
3000	726·8	142·2	0 1957	192·4	0·2647

Diese Verhältnisse wurden als Funktion der absoluten Siedetemperatur des Quecksilbers graphisch aufgezeichnet und ergaben, wie gewöhnlich, gerade Linien. Diese wurden auf niedere Temperaturen extrapoliert, und die betreffenden Dampfdrucke aus den extrapolierten Kurven berechnet.

Der uns hier interessierende Teil ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Temperatur (Celsius)	Dampfdruck des Kryptons mm	Dampfdruck des Xenons mm
— 205°	0·27	0·0005
— 200	0·97	0·007
— 195	2·8	0·02
— 190	7·5	0·04
— 188·8	9·0	0·11
— 182·4	17·4	0·17

[1]) Trans. Chem. Soc. 1886, 50.

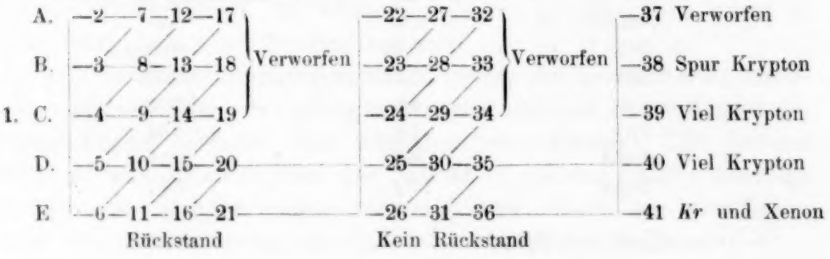
Die letzten zwei Daten sind durch direkte Messung erhalten. Es sei hier erwähnt, dass der Schmelzpunkt des Kryptons bei etwa — 169° und der des Xenons bei — 140° liegt; die Siedepunkte bei Atmosphärendruck sind — 151·7° für Krypton und — 109·1° für Xenon.

Der Stickstoff wurde aus den 50 Litern Gas mittels Durchleitens über eine rotglühende Magnesiumkalkmischung entfernt. Das erhaltene rohe Argon mass 12·5 Liter bei 16° und 770 mm; sein Gewicht wird aus der bekannten Dichte zu 21·3 g berechnet.

Dieses Argon wurde in einer in flüssige Luft getauchten Kugel verflüssigt; dadurch, dass wir die Luft unter reduziertem Druck sieden liessen, erniedrigten wir den Dampfdruck von Krypton und Xenon. Der grössere Teil wurde durch eine Töplerpumpe in den Gasbehälter zurückgeführt, von dem es zur Verflüssigungskugel gelangt war. Ungefähr 1500 ccm der letzten wegdestillierenden Menge wurde in fünf Quecksilbergasometern gesammelt, deren jeder eine Kapazität von 300 ccm hatte. Das Argon wurde hierauf nach dem folgenden Schema methodisch fraktioniert.

Die 1500 ccm, unten als (1) bezeichnet, wurden wie beschrieben in fünf Gasometern verteilt. Der Inhalt des ersten — der eine zuerst gefüllte ist *A* genannt — wurde verflüssigt, und die Hälfte des Betrages in den Gasometer *A* zurückgebracht. Dann wurde der Inhalt von *B* verflüssigt und *A* gefüllt, indem wir das flüssige Argon unter reduziertem Drucke verdampfen liessen. Der Inhalt von *C* wurde zusammen mit dem von *B* zurückgebliebenen verflüssigt, und *B* wurde in gleicher Weise gefällt. *D* wurde verflüssigt und *C* gefüllt, und endlich *E* verflüssigt und *D* gefüllt. Der Rückstand in der Verflüssigungskugel, der nach dem Wegsieden von Argon sehr langsam verdampfte, wurde durch die Pumpe entfernt und in einem Rohre über Quecksilber gesammelt. Die Inhalte von *A*, *B*, *C*, *D* und *E* sind als (2), (3), (4). (5) und (6) verzeichnet. Der Prozess wurde wiederholt, und auf Grund dieser Erklärung ist das folgende Schema verständlich.

Rückstand von 1500 ccm:



Nr. 41 wurde mit den Rückständen gemischt, die viel Xenon mit wenig Krypton enthielten. Nr. 38, 39 und 40 wurden gemischt und die Fraktionierung in einem kleinen Apparat fortgesetzt. Durch die über Soda befindlichen Gase liessen wir nun nach Zugabe von Sauerstoff elektrische Funken schlagen, um die Spuren von Luft zu entfernen; denn die Operationen mussten jetzt mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden, und die Spektren der zwei Proben zeigten Spuren von Stickstoff. Nach Entfernung des Sauerstoffs von beiden Gasproben mittels Phosphor wurde die Kryptonmischung in drei Anteile fraktioniert: 42 mit viel Argon; 43 reich an Krypton; 44 als nichtflüchtiger Rückstand. Die Xenonrückstände, 41, wurden auch in flüssiger Luft zum Erstarren gebracht und einige Sekunden in Verbindung mit dem Vakuum einer Töplerpumpe gesetzt. Das entfernte Gas wurde zu 43 und der Rückstand zu 44 hinzugefügt. Die Kugel liessen wir nun $^1/_4$ Stunde stehen, um das Gleichgewicht von neuem einzustellen, und der Hahn wurde zum zweiten Mal geöffnet. Ein oder zwei Blasen wurden mit der Pumpe entfernt. Bei einer dritten Verbindung mit der Pumpe entwich kein Gas; und das ist nicht befremdend, da der Dampfdruck von Xenon bei dieser Temperatur wenig über 0·1 mm ist. Es wurde daher angenommen, dass der schliessliche Rückstand reines Xenon war; und tatsächlich zeigte sein Spektrum keine Spur von den Kryptonlinien. Ebenso kann man es als verbürgt ansehen, dass sehr wenig Xenon zu Nr. 43 zugefügt worden war. Die Dichten von 42 und 43 wurden bestimmt und aus den bekannten Dichten von Argon und Krypton ihre relativen Mengen berechnet.

Die Dichte von 42 wurde zu 21·31 gefunden; das entspricht einer Zusammensetzung von 93·5 % Argon und 6·5 % Krypton. Die Dichte von 43 war 39·43, was eine Mischung von 6·6 % Argon und 93·4 % Krypton anzeigt. Das Volumen von 42, reduziert auf 0° und 760 mm, betrug 22·0 ccm; es enthielt also 1·43 ccm Krypton; das von Nr. 43 war 6·5 ccm, und es enthielt 6·1 ccm Krypton. Das Gesamtvolumen von Krypton betrug also 7·5 ccm und sein Gewicht 0·0028 g; das Volumen von Xenon, reduziert auf 0° und 760 mm, war 0·87 ccm, und sein berechnetes Gewicht 0·0005 g.

Diese Ergebnisse sind in der folgenden tabellarischen Übersicht wiedergegeben:

Luft, die den Verflüssiger passierte	191·1 kg	
Verflüssigte Luft	11·3 kg	= 5·91 %
Erhaltenes Argon (11·8 Liter bei 0° und 760 mm)	21·3 g	
Prozentgehalt der flüssigen Luft an Argon	0·1885	
Prozentgehalt der gasförmigen Luft an Argon	0·0118	

Gesamtmenge Krypton	0·0028 g
Gesamtmenge Xenon	0·0005 g
Prozentgehalt des Kryptons in gasförmiger Luft	0·00014 Gew.-%
Prozentgehalt des Xenons in gasförmiger Luft	0·0000026 „

1 Gewichtsteil Krypton ist in ungefähr 7 Millionen Teilen Luft enthalten; auf das Volumen bezogen ist das Verhältnis 1 : 20 Millionen.

1 Gewichtsteil Xenon ist in etwa 40 Millionen Teilen Luft enthalten; auf das Volumen bezogen ist das Verhältnis 1 : 170 Millionen.

Wie schon bemerkt, kann nicht behauptet werden, dass alles Krypton und alles Xenon abgetrennt worden war. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Abtrennung vom Xenon vollständiger als die des Kryptons war. Die Ergebnisse werden nur als das Resultat eines sorgfältigen Versuches zur quantitativen Isolierung dieser Gase angeführt.

Den Herren E. C. C. Baly und Inglis habe ich für die bei diesen Operationen geleistete Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Da die gesammelte Menge reinen Kryptons für eine Bestimmung der Gasdichte genügend war, so nahm ich Gelegenheit, eine solche Neubestimmung auszuführen. Das Krypton wurde einer sorgfältigen Fraktionierung unterworfen; ein beträchlicher Anteil wurde verworfen, da er möglicherweise Argon enthielt, und der Rückstand entfernt, weil er vielleicht Xenon enthielt. Die gewogene Substanz hatte einen niedrigen Dampfdruck — etwa 15 mm bei der Temperatur der zur Fraktionierung verwendeten flüssigen Luft. Die Trennung der leichtern und schwerern Anteile wurde viermal wiederholt, und die Dichte jedesmal bestimmt, wobei nur kleine Unterschiede auftraten. Endlich wurde eine sehr sorgfältige Bestimmung der Dichte ausgeführt; das Resultat war folgendes:

Volumen der Kugel	7·268 ccm
Temperatur	15·57°
Gasdruck, korrigiert	754·0 mm
Gewicht	0·02488 g
Dichte, bezogen auf $O = 16$	40·81.

Frühere Bestimmungen an zwei Gasproben, von denen die eine von Argon, die andere von Xenon abgetrennt worden war, ergaben Werte von 40·82, bezw. 40·73. Das obige Resultat zeigt gute Übereinstimmung mit diesen Zahlen. Die wichtigste Fehlerquelle liegt im Abwägen. Ich glaube, man darf zwei Einheiten in der fünften Stelle als Fehlergrenze angeben, was eine mögliche Abweichung von etwa 1 : 1200 gibt.

Das Atomgewicht von Krypton würde demnach 81·62 betragen; das Mittel aus frühern Bestimmungen ist 81·55. Diese Zahlen stimmen mit der Stellung des Kryptons im periodischen System, zwischen Brom = 80 und Rubidium = 85, gut überein.

Über die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen[1]).

Von

Rudolf Ruer.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

Einleitung.

Max Margules[2]) berichtete vor einiger Zeit über eine Reihe von Versuchen, in denen er zeigte, dass Platin sich in Salzsäure, Schwefelsäure und andern Elektrolyten auflöst, wenn es der Einwirkung alternierender Ströme, die auf verschiedene Weise erzeugt wurden, ausgesetzt wurde. Bei seinen Versuchsanordnungen überwog die Stromstärke in der einen Richtung, die Auflösung erfolgte stets an der Elektrode, welche für den stärkern Strom die Anode bildete. Er erklärt als Ursache der Erscheinung, dass sich Verbindungen bilden, welche bei konstantem Strome nicht entstehen, zunächst die oft wiederkehrende Depolarisation, die Befreiung des Metalls von verschluckten Gasen. Bei den beschränkten Mitteln, welche Margules zu Gebote standen (die Arbeit wurde nicht in einem physikalischen Laboratorium ausgeführt, elektrische Messinstrumente waren nicht vorhanden), tragen die Versuche naturgemäss einen durchaus qualitativen Charakter. Aus diesem Grunde übernahm ich es auf Anregung von Herrn Prof. Nernst, in dieser Richtung einige Versuche auszuführen. Zuerst wiederholte ich einen Versuch von Margules, und zwar in der von ihm in Wied. Ann. **66**, 540 beschriebenen Anordnung. Der rotierende Kommutator (Fig. 1) wurde in der Weise hergestellt, dass ein 7 cm langer Hohlcylinder aus Messing von 1 cm innerm Durchmesser auf einen um die Achse J_1J_2 drehbaren cylindrischen Holzstab aufgesetzt wurde. Durch an der einen Seite angebrachte Friktionsräder K_1 K_2 K_3 von verschiedenem Durchmesser, welche mit dem Triebrade eines kleinen Elektromotors verkuppelt wurden, konnte die Umdrehungsgeschwindigkeit des

[1]) Im Auszuge mitgeteilt Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 236.

[2]) Wied. Ann. **65**, 629; **66**, 540.

Kommutators innerhalb weiter Grenzen verändert werden. Der Messingcylinder war durch den Schnitt ABC in zwei voneinander isolierte Teile geteilt. Auf ihm schleiften die drei Federn D, E, F, die Zelle G war zwischen D und E, der Batteriestrom H mit einer Spannung von 10 Volt zwischen D und F eingeschaltet. Wird der Kommutator um J_1J_2 in Rotation versetzt, so ist, wie aus der Zeichnung ersichtlich, in der in der Figur angenommenen Lage der Batteriestrom unterbrochen und die Zelle in sich kurz geschlossen, nach einer halben Umdrehung jedoch die Zelle in den Batteriestrom eingeschaltet. Der Strom fliesst daher in letzterm Falle durch die Zelle im Sinne des Batteriestromes,

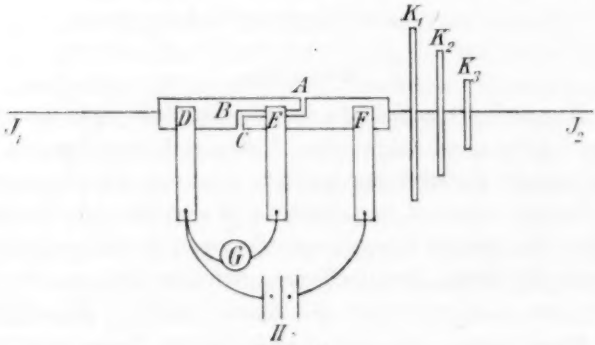


Fig. 1.

im erstern Falle infolge des Polarisationsstromes in entgegengesetztem Sinne. Die Umdrehung des Kommutators wurde innerhalb der Grenzen von 1000—7000 Touren in der Minute variiert, ebenso oft wechselte daher der Strom in der Zelle seine Richtung. Als Elektrolyt diente 30 %ige Schwefelsäure, als Elektroden zwei Platinbleche von je $2^1/_2$ qcm Oberfläche aus chemisch reinem Platin. Als Resultat des Versuches ergab sich, dass die Elektroden sich nach sehr kurzer Zeit mit einer dicken gelben Kruste bedeckten, welche sich allmählich teilweise von den Elektroden loslöste, um dann in der Schwefelsäure umher zu schwimmen und sich langsam aufzulösen. Es ist das genau die von Margules beschriebene Erscheinung. Ein Einfluss der Geschwindigkeit des Stromwechsels gab sich durch den Augenschein nicht zu erkennen.

Meine Versuchsanordnung.

Herrn Prof. Nernst verdanke ich die Angabe der nachstehend beschriebenen, in dieser Arbeit stets benutzten Versuchsanordnung. Der leitende Gedanke war der, in der Lage zu sein, Gleichstrom und möglichst reinen (sinusförmigen) Wechselstrom in beliebigen Verhältnissen

gleichzeitig einwirken zu lassen, sie sozusagen zu mischen, um so im Gegensatze zu Margules unter leicht variierbaren, aber jederzeit scharf definierten Versuchsbedingungen zu operieren. Zu dem Zwecke wurde der Wechselstrom durch einen rotierenden Gleichstrom-Wechselstrom-transformator T (Fig. 2) erzeugt, welcher von der Batterie H von 72 Volt Spannung gespeist wurde, und dessen zwischen zwei Magnetpolen rotierender Anker ca. 3000 Umdrehungen in der Minute machte, so dass die Richtung des Stromes ca. 6000mal in der Minute wechselte. Es sei hier noch bemerkt, dass es durch Vorschaltung passenden Widerstandes möglich war, die Tourenzahl des Transformators zwischen 2000 und 3600 Touren in der Minute zu variieren. Wo nicht ausdrücklich anders bemerkt wird, wurde bei den im folgenden beschriebenen Versuchen stets mit der normalen Tourenzahl von ca. 3000 Umdrehungen gearbeitet. Der durch die Maschine erzeugte Wechselstrom wurde mittels eines Transformators $ABCD$ auf eine vielleicht zehnmal niedrigere Spannung transformiert. Die Stärke des Stromes, welche durch das Hitzdraht-Ampèremeter K gemessen wurde, konnte zunächst durch einen in den Stromkreis der Batterie eingeschalteten Regulierwiderstand W_1 geändert werden, die Einstellung auf die gewünschte Stromstärke geschah jedoch im allgemeinen mittels eines in den primären Wechselstromkreis eingeschalteten Regulierwiderstandes W_2. Als Wechselstromelektroden dienten zwei Platinbleche E und F aus chemisch reinem Platin von je $2^1/_2$ qcm Oberfläche, als elektrolytische Zelle ein U-Rohr, in dessen einem Schenkel U_1 sich die beiden Wechselstromelektroden befanden. Im andern Schenkel U_2 befand sich eine Platinelektrode G von beliebiger Form. Durch die Batterie H konnten die beiden Wechselstromelektroden E und F einerseits, sowie die Elektrode G anderseits zu Elektroden des Gleichstromkreises $HG(EF)D$ gemacht werden. W_3 ist der in diesen Gleichstrom-

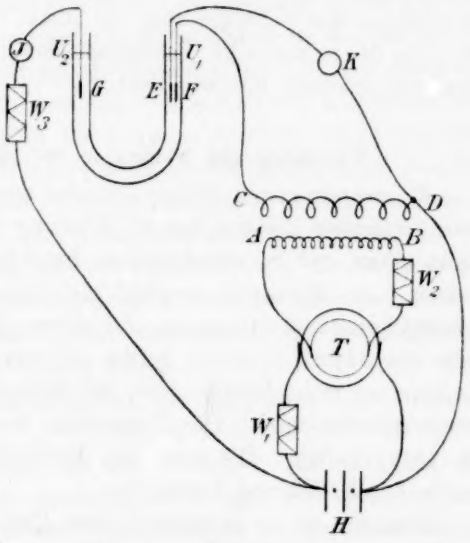


Fig. 2.

kreis eingeschaltete Regulierwiderstand, J ein Ampèremeter. Diese Anordnung erlaubt also, Wechselstrom und Gleichstrom in beliebigen Verhältnissen übereinander zu lagern. Es war zunächst der Nachweis zu erbringen, dass man mittels dieser Anordnung dieselbe Wirkung erzielen kann, wie mittels der oben beschriebenen Anordnung nach Margules. In der Tat ergab sich bei der Verwendung von 30 %iger Schwefelsäure als Elektrolyt, als durch den Wechselstromkreis 0·7 Amp. Wechselstrom geschickt wurde, während im Gleichstromkreis ein Gleichstrom von 0·5 Amp. Stärke floss, dergestalt, dass die Wechselstromelektroden als Anode fungierten, dass diese sich in kurzer Zeit mit einer gelben Kruste bedeckten, welche sich teilweise von der Elektrode loslöste, um sich langsam in der Schwefelsäure zu lösen. Hierdurch ist nachgewiesen, dass die Margulessche Versuchsanordnung sich in der Tat durch die oben beschriebene ersetzen lässt.

Verhalten des Platins in 66 %iger Schwefelsäure.

Es war nun meine nächste Aufgabe, zuerst einmal in einem beliebigen dazu geeigneten Elektrolyten die Wirkung von Gleichstrom und Wechselstrom allein und in verschiedenen Kombinationen auf Platin zu untersuchen. Als Elektrolyt empfahl sich eine Mischung von zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil Wasser, weil in diesem Falle der Angriff nicht zu gering ist, und weil die gebildete Platinverbindung sofort in Lösung geht, das Entstehen der störenden Häute somit vermieden wird. Die Temperatur wurde bei allen Versuchen auf ca. 18° gehalten. Die von den Elektroden fortgelöste Menge Platin wurde durch Wägung bestimmt.

Zunächst ist es ja bekannt, dass Platinelektroden in Schwefelsäure für Gleichstrom praktisch unangreifbar sind, und in der Tat konnte auch ich keinen Gewichtsverlust noch irgend eine Veränderung der Elektroden beobachten, wenn ich 66 %ige Schwefelsäure zwischen Elektroden von je $2^1/_2$ qcm einseitiger Oberfläche mit einer Stromstärke von 0·05 Amp. bis zu 2·5 Amp. elektrolysierte. Allerdings scheint bei ganz ausserordentlich hohen Stromdichten dennoch ein Angriff stattzufinden, wenigstens beobachtete Mc. Leod[1]), dass bei der Elektrolyse von Schwefelsäure von 1·35 spez. Gewicht (= 46·46 %) die Drähte der Anode sehr stark angegriffen wurden, und dass an der Kathode Platin niedergeschlagen wurde. Die Stromdichte betrug aber in diesem Falle ca. 50 Amp. pro qcm. Wenn wir also von diesen ganz abnormen Verhältnissen ab-

[1]) Journ. Chem. Society **49**, 591 (1886).

sehen, können wir Platin in Schwefelsäure als durch Gleichstrom nicht angreifbar betrachten.

Bei der ausschliesslichen Anwendung von Wechselstrom zeigte sich, dass die Elektroden, wenn auch in geringem Masse, so doch merklich an Gewicht verloren. Wurden beispielsweise die Elektroden während einer Stunde mit Wechselstrom von ca. 1 Amp. behandelt, so nahm ihr Gewicht in dieser Zeit um 0·6 mg ab. Gleichzeitig war ihre Oberfläche mit einem schwarzen Überzuge, ähnlich dem durch Platinierung erzeugten, versehen. Die Annahme, dass der Gewichtsverlust der Elektroden durch eine gleichzeitig mit der Auflockerung der Oberfläche vor sich gehende Zerstäubung hervorgebracht wäre, bestätigte sich nicht, vielmehr konnte durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die benutzte Schwefelsäure nachgewiesen werden, dass das Platin in der Tat in Lösung gegangen war. Diese geringe Auflösung rührt vom Sauerstoff der Luft her. Das wird dadurch bewiesen, dass man bei Ausschluss der Luft, sei es dadurch, dass man im Vakuum operiert, sei es dadurch, dass man durch Einleiten von Kohlensäure in den Elektrolyten den Zutritt derselben verhindert, eine Gewichtsabnahme der Elektroden nicht mehr konstatieren kann, und dass demgemäss auch die Prüfung der benutzten Schwefelsäure mittels Schwefelwasserstoff die Abwesenheit gelösten Platins ergibt. Umgekehrt zeigt sich beim Einleiten von reinem Sauerstoff in die Schwefelsäure eine beträchtlich erhöhte Auflösung durch den Wechselstrom. Es lösten sich:

bei einer Stärke des Wechselstromes von	0·1,	0·13,	0·15,	0·5,	1 ,	2·4	Ampère,
in einer Stunde	1·8,	3·4,	3·2,	2·8,	2·5,	2·6	mg Platin.

Die gelöste Menge Platin war also hierdurch auf das Vier- bis Sechsfache gestiegen. Durch diese Beobachtungen ist zunächst festgestellt, dass Platin in Schwefelsäure durch reinen Wechselstrom ebenso wenig eine Auflösung erfährt, wie durch Gleichstrom. Wie schon erwähnt, übt jedoch der Wechselstrom eine andere Wirkung aut die Elektroden aus, indem er ihre Oberfläche auflockert. Die Stärke dieser Auflockerung hängt von der Stromdichte ab. Bei der bei meinen Versuchen vorhandenen Elektrodenoberfläche von je 5 qcm (die Oberfläche beiderseitig gerechnet) ergab ein Wechselstrom von 0·3 Amp. Stärke nach $^1/_2$ Stunde eine kaum merkliche Mattierung, bei einer Stromstärke von 0·4 Amp. war die Mattierung hingegen nach $^1/_2$ Stunde bereits deutlich wahrnehmbar. Mit wachsender Stromstärke nimmt die Auflockerung der Oberfläche zu, und bei einer Stärke von 1 Amp. bemerkt man bereits nach kurzer Zeit einen schwarzen Überzug auf der Oberfläche der Elektroden, der bei noch höhern Stromstärken (ca. $2^1/_2$ Amp.) fast momentan

auftritt Diese Beobachtung ist schon von De la Rive[1]) gemacht worden. Er schreibt darüber: „Die Platindrähte, die als Elektroden des Wechselstroms gedient hatten, waren mit einem schwarzen, zarten Pulver überzogen, welches beim Erhitzen das weisse Aussehen von nicht poliertem Platin annahm, die Verbindung eines Gemenges von Sauerstoff und Wasserstoff bewirkte und der längern Einwirkung aller Säuren, ausgenommen Königswasser, widerstand." Er erklärt diesen Überzug für fein verteiltes Platin. Es gelang ihm nicht, Platinplatten aufzulockern.

Ich habe diesen Beobachtungen De la Rives eigentlich nichts hinzuzufügen. Dass es ihm nicht gelang, Platinbleche zu korrodieren, erklärt sich nach meinen Versuchen einfach daraus, dass es ihm bei den damals vorhandenen Vorrichtungen zur Wechselstromerzeugung nicht möglich war, genügende Stromdichten herzustellen. Nur eine Angabe von De la Rive erschien mir wichtig genug, um nachgeprüft zu werden. Engler und Wöhler[2]) haben nachgewiesen, dass Platinschwarz, welches durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade an der Luft stark oxydiert war, sich zum Teil in verdünnter Salzsäure bei Luftabschluss löst. Es wurden nun zwei durch ca. 2·4 Amp. Wechselstrom in Schwefelsäure stark korrodierte Platinelektroden über Nacht in ein geschlossenes, mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) gefülltes Reagensglas gestellt. Am andern Morgen wurde in die Salzsäure längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, es zeigte dieselbe hierdurch nur geringe Braunfärbung, ein Niederschlag entstand jedoch nicht. Es waren demnach nur ganz geringe Spuren Platin in Lösung gegangen. Daraus scheint mir mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, dass der auf den Elektroden erzeugte schwarze Überzug in der Tat aus Platin besteht und höchstens Spuren von Oxyd enthalten kann.

Ganz anders nun gestaltet sich das Bild bei gleichzeitiger Einwirkung von Gleichstrom und Wechselstrom. Die Wechselstromelektroden werden stark angegriffen, sofern sie in dem Gleichstromkreise als Anoden dienen, im entgegengesetzten Falle bleiben sie unangegriffen. Die folgende Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die bei gleichzeitiger Einwirkung von Gleichstrom und Wechselstrom in den angegebenen Stärken erhaltenen Resultate, die Zahlen bedeuten die in $^1/_2$ Stunde aufgelösten Milligramme Platin. Zur Beurteilung der Stromdichten sei noch daran erinnert, dass die beiden gleichzeitig als Gleichstromanode dienenden Wechselstromelektroden eine Grösse von je $2^1/_2$ qcm hatten, dass also bei Berücksichtigung der beiderseitigen Oberfläche für die Gleichstromdichte 10 qcm, für die Wechselstromdichte 5 qcm in Rechnung zu setzen sind.

[1]) Pogg. Ann. **45**, 416; **46**, 490. [2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 5.

Tabelle 1.

Wechselstrom:	0·10 A.	0·12 A.	0·15 A.	0·28 A.	0·40 A.	0·48 A.	1·00 A.	2·40 A.
Gleichstrom:								
0·008 Ampère	0·8	2	6·8	10·75	11·70	9·80	5·15*	4·40*
0·04 „	—		4·15	23·0	27·50	28·80	11·45*	6·55*
0·10 „	—		—	10·90	29·25	33·86	31·40*	9·66*
0·40 „			—	10·90	21·65		47·90	21·13*
1·00 „			—	1·90	19·00	23·10	45·80	
1·46 „								39·35
2·40 „			—	—	0·30	14·10	43·10	41·50

Wie schon erwähnt, beziehen sich obige Versuche auf eine mittlere Tourenzahl des Transformators von ca. 3000 Umdrehungen (= 6000 Stromwechseln), und es wurde nach Möglichkeit dafür Sorge getragen, grössere Schwankungen in der Umdrehungsgeschwindigkeit zu vermeiden. Es ergab sich nämlich, dass die Anzahl der Stromwechsel einen, wenn auch nicht sehr erheblichen, so doch deutlichen Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit hat, wie aus den in Tabelle 2 zusammengestellten Versuchen hervorgeht. Die Stärke des Gleichstroms betrug bei diesen Versuchen 0·1 Amp., die des Wechselstroms 0·48 Amp. Wie man sieht, nimmt mit zunehmender Tourenzahl die Auflösungsgeschwindigkeit zu und scheint einem Maximum entgegenzugehen.

Tabelle 2.

Tourenzahl pro Minute	Gelöst in $^1/_2$ Stunde
ca. 2000	26·70 mg
2400	31·90
3000	33·86
3400	39·00
3600	39·40.

Aus der Tabelle 1 geht zunächst hervor, dass es bei zunehmender Dichte des Gleichstroms eines immer stärkern Wechselstroms bedarf, um Auflösung zu erzielen. Während bei ganz schwachen Gleichströmen, wie 0·008 Amp., schon ein Wechselstrom von 0·1 Amp. Auflösung hervorruft, ist bei einer Stärke des Gleichstroms von 2·4 Amp. ein Wechselstrom von 0·4 Amp. noch fast wirkungslos. Daher ergibt sich das eigentümliche Bild, dass bei konstantem Wechselstrom mit zunehmendem Gleichstrom die Auflösung zuerst zunimmt, an einem bestimmten Punkte ihr Maximum erreicht und bei weiterer Steigerung der Gleichstromstärke wieder abnimmt und sogar auf 0 zurückgehen kann. In der obigen Beziehung herrscht durchaus keine Proportionalität zwischen der Stärke des Gleichstroms und des Wechselstroms, bei 0·04 Amp. Gleichstrom bringt erst ein viermal stärkerer Wechselstrom Auflösung hervor, bei 2·4 Amp. Gleichstrom genügt dazu ein Wechselstrom, dessen

Stärke nur ein Fünftel von der des Gleichstromes beträgt. Ferner zeigt die Tabelle, wie bei konstant gehaltener Gleichstromstärke mit zunehmendem Wechselstrom die Stärke des Angriffs anfangs zunimmt, um dann nach Erreichung des Maximums eine Zeitlang ziemlich konstant zu bleiben. Dieses Maximum der Einwirkung ist bei einem Gleichstrom von 0·008 Amp. schon bei einer Wechselstromstärke von etwa 0·28 Amp. erreicht (die geringe Zunahme von 1 mg bei 0·4 Amp. Wechselstromstärke liegt in den Grenzen der Schwankungen auch bei völlig vergleichbaren Versuchen), während es sich bei stärkerm Gleichstrom nach der Richtung der grössern Wechselstromstärken verschiebt und bei einer Gleichstromstärke von 2·4 Amp. etwa bei 1 Amp. Wechselstrom erreicht wird. Ich möchte noch erwähnen, dass die bei einer Gleichstromstärke von 0·008 Amp. in Lösung gegangenen 11 mg Platin bei Annahme von vierwertigem Platin das nach Faradays Gesetz für den Gleichstrom berechnete elektrochemische Äquivalent um etwa 50% übersteigen, so dass das Platin zum Teil wenigstens als zweiwertiges Metall in Lösung gehen muss, vorausgesetzt natürlich, dass nicht die anodische Komponente des Wechselstroms mitwirkt. In der Tat konnte auch durch die chemische Untersuchung (s. u.) der erhaltenen Lösung das Vorhandensein von zweiwertigem Platin nachgewiesen werden. Schliesslich lehrt die Tabelle noch, dass bei konstant gehaltenem Gleichstrom eine Zunahme des Wechselstroms über eine gewisse Stärke hinaus ebenfalls eine Verzögerung der Auflösung herbeiführt. Bei diesen Versuchen beeinträchtigte jedoch ein störender Umstand die Reinheit der Erscheinung. Es wurde nämlich in diesen Fällen stets gleichzeitig eine Auflockerung der Elektroden beobachtet, die ebenso, wie durch Wechselstrom allein, auch, wenngleich schwieriger, bei gleichzeitiger anodischer Polarisation durch Gleichstrom stattfindet, und zwar bei um so höherer Wechselstromdichte, je höher die Gleichstromdichte ist. Mit dieser Auflockerung ist aber zugleich eine Vergrösserung der Oberfläche und Herabsetzung der Stromdichte des Gleichstroms und Wechselstroms verbunden, und da, wie oben gezeigt, die Stärke der Auflösung nicht durch das Verhältnis von Gleichstrom und Wechselstrom zu einander allein bestimmt ist, so ist es sehr wohl möglich, dass hierdurch eine Verringerung des Angriffs eintreten kann. Zur Erhärtung des obigen diene zunächst die Tatsache, dass, wie erwähnt, stets unter den Umständen, unter denen eine erhebliche Verminderung des Angriffs bei steigender Wechselstromstärke zu bemerken war, gleichzeitig eine mehr oder minder starke Korrosion der Oberfläche beobachtet wurde. Ferner wurde beobachtet, dass platinierte Elektroden von den oben für

blanke Elektroden angegebenen Dimensionen bei gleichzeitiger Einwirkung von 0·1 Amp. Gleichstrom und 0·3 Amp. Wechselstrom, also unter Verhältnissen, in denen blanke Elektroden schon einen Gewichtsverlust von 11 mg in $^1/_2$ Stunde erleiden, noch nicht angegriffen wurden, erst als der Wechselstrom auf ca. 1 Amp. erhöht wurde, ging Platin in Lösung. Ganz dasselbe, nur in geringerm Masse, beobachtet man bei Elektroden, die vorher durch Wechselstrom von ca. 2·4 Amp. stark korrodiert waren. Diese verloren unter denselben Versuchsbedingungen (0·1 Amp. Gleichstrom, 0·3 Amp. Wechselstrom) in $^1/_2$ Stunde nur 2·7 mg, die Einwirkung war also auf den vierten Teil zurückgegangen. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass unter Umständen eine Auflockerung der Oberfläche im stande ist, in ganz erheblichem Masse die Auflösung zu verlangsamen, und wenn auch ein Beweis dafür, dass dieses die alleinige Ursache für die Abnahme des Angriffs bei hohen Wechselstromdichten ist, nicht zu erbringen war, so sind jedenfalls die unter solchen Umständen erhaltenen Zahlen wegen der durch Vergrösserung der Oberfläche verminderten Stromdichte mit den übrigen Zahlen der Tabelle nicht vergleichbar. Ich habe daher diejenigen Zahlen der Tabelle, die unter gleichzeitiger Auflockerung der Oberfläche erhalten wurden, mit einem * versehen, wie man sieht, sind es gerade diejenigen, die bei steigender Stärke des Wechselstroms eine Abnahme seiner Wirkung erkennen lassen.

Die bisherigen Resultate liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass es sich allgemein durch Zusatz von Oxydationsmitteln zur Schwefelsäure erzielen liesse, Platin durch Wechselstrom in Lösung zu bringen. Und der Versuch hat diese Vermutung vollständig bestätigt. Alle Oxydationsmittel, sowohl, wie schon erwähnt, der Sauerstoff als auch Übermangansäure, Chromsäure, Ferrisulfat, Überschwefelsäure, bewirken, dass das Platin sich unter dem Einflusse des Wechselstroms auflöst. In der folgenden Tabelle 3 sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt, zum Vergleiche ist die Auflösung bei anodischer Polarisation durch 0·1 Amp. Gleichstrom hinzugefügt. Die Zahlen bedeuten wieder die in $^1/_2$ Stunde gelösten mg Platin.

Tabelle 3.

Wechselstrom:	0·10	0·13	0·15	0·28	0·48	1	2·4 Amp.
Oxydationsmittel:							
Sauerstoff	0·90	1·70	1·60		1·40	1·25	1·30
Ferrisulfat	—		0·45	1·40	1·80		1·90
Chromsäure	—		0·30	17·80	33·40		11·50
0·1 Amp. Gleichstr.	—		—	10·90	33·86	31·40	9·66

Der Gehalt der 66% igen Schwefelsäure an Chromsäure, resp. Ferrisulfat betrug 3—4%. Mit Übermangansäure wurden keine genauen Versuche angestellt, da sie sich in 66% iger Schwefelsäure sehr schnell zersetzt, ihre Wirkung ist ungefähr von derselben Grösse, wie die der Chromsäure. Aus der Tabelle ergibt sich zunächst, dass Sauerstoff in seiner Wirkung eine gewisse Analogie mit ganz schwachem Gleichstrom zeigt, insofern als auch er bei sehr schwachem Wechselstrom noch wirksam ist. Chromsäure hingegen zeigt in ihrer Wirkung eine ganz frappante Analogie mit anodischer Polarisation durch einen Gleichstrom von 0·1 Amp., das Maximum der Einwirkung liegt an derselben Stelle, die Stärke der Auflösung stimmt fast genau mit der des Gleichstroms überein. Auch hier findet bei höherer Wechselstromstärke eine Abnahme des Angriffs statt, und gerade hier lässt sich besonders deutlich zeigen, dass in der Tat der durch Korrosion der Elektroden herbeigeführten Vergrösserung der Oberfläche eine wichtige Rolle bei dieser Abnahme zuzuschreiben ist. Wie aus der Tabelle hervorgeht, lösten sich bei 0·5 Amp. Wechselstromstärke in der Chromsäurelösung in $^1/_2$ Stunde 33·40 mg Platin, als aber die Oberfläche der Elektroden zuvor durch $2^1/_2$ Amp. Wechselstrom aufgelockert war, gingen unter den gleichen Umständen nur 0·4 mg Platin in Lösung. In diesem Falle liegen die Verhältnisse aus dem Grunde besonders einfach, weil hier durch die Vergrösserung der Oberfläche nur ein Faktor, die Wechselstromdichte, geändert wird, während in dem Falle, wo auch Gleichstrom vorhanden ist, sich zwei Faktoren, die Gleichstromdichte und die Wechselstromdichte, ändern, wodurch die Verhältnisse unübersichtlicher werden.

Die obigen Versuche beweisen, dass der Gleichstrom eine rein chemische, eine Oxydationswirkung ausübt.

Es liegt nahe, bei Anwendung von Schwefelsäure die Wirkung des Gleichstroms auf eine primäre Bildung von Überschwefelsäure zurückzuführen. Überschwefelsäure wirkt, wenn man eine etwa 3%ige Lösung in 66% iger Schwefelsäure anwendet, wie Chromsäure oder Gleichstrom von 0·1 Amp., indem durch 0·5 Amp. Wechselstrom in $^1/_2$ Stunde 31·60 mg Platin in Lösung gingen. Ebenso lösten sich auch in 66% iger Schwefelsäure, welche vorher eine Stunde lang mit 0·5 Amp. Gleichstrom elektrolysiert war, durch Wechselstrom von 0·5 Amp. allein in $^1/_2$ Stunde 28·6 mg Platin. Es ist daher die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass unter gewissen Versuchsbedingungen die gebildete Überschwefelsäure bei der Auflösung des Platins eine Rolle spielen kann. Dennoch möchte ich der Wirkung derselben im allgemeinen keine besondere Rolle zuschreiben. Zunächst wirken schon so geringe Stromdichten

(unter $^1/_{1000}$ Amp. pro qcm), dass von einer wesentlichen Bildung von Überschwefelsäure noch keine Rede sein kann, und ferner findet ja durch gewöhnlichen Sauerstoff ohne jeden Gleichstrom schon deutlicher Angriff statt. Man wird daher den an den Elektroden entladenen OH-, SO_4H- und SO_4-Ionen den Angriff zuschreiben müssen. Im Grunde ist diese Frage eine durchaus untergeordnete, denn da die Wirkung der anodischen Polarisation im wesentlichen eine oxydierende ist, so ist dieselbe auf eine Beladung der Elektroden mit Sauerstoff zurückzuführen, und da ist es natürlich zur Beurteilung der Erscheinung ohne Belang, ob das Sauerstoffpotential durch die primär entladenen Ionen oder durch sekundär aus diesen entstehende Überschwefelsäure erzeugt wird.

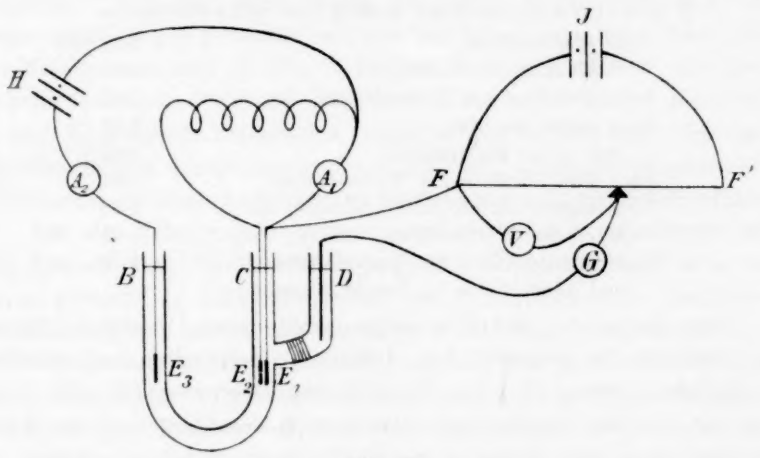


Fig. 3.

Um nach Möglichkeit einen Einblick in die eigentümliche Wirkung des Wechselstroms zu gewinnen, wurde weiterhin noch das Potential der Platinelektroden in 66%iger Schwefelsäure ohne Wechselstrom und bei verschiedenen Wechselstromstärken gegen einen Zinkstab in Schwefelsäure gemessen. Die Messung geschah in der bekannten Weise nach der Kompensationsmethode. Es wurde ein dreischenkliges Rohr BCD von nebenstehender Form angewandt (Fig. 3). Die Wechselstromelektroden $E_1 E_2$ von je $2^1/_2$ qcm einseitiger Oberfläche befanden sich im Schenkel C in 66%iger Schwefelsäure event. unter Zusatz des betreffenden Oxydationsmittels; der dieselben durchfliessende Wechselstrom wurde in der oben beschriebenen Weise erzeugt und durch das Hitzdrahtampèremeter A_1 gemessen. Sie konnten mittels der Batterie H gleichzeitig zu Anoden des Gleichstromkreises $E_3 A_2 H A_1 (E_1 E_2)$ gemacht werden.

Der Schenkel D war durch einen Wattepfropfen vom Schenkel C getrennt, er war ebenfalls mit 66%iger Schwefelsäure gefüllt, in welche ein amalgamierter Zinkstab tauchte. Von den zwei Akkumulatoren J konnten mittels des Brückendrahtes FF' beliebige Spannungen von 0—4 Volt abgenommen und mittels eines Präzisionsvoltmeters V genau gemessen werden. Es wurde nun die Potentialdifferenz einer der Wechselstromelektroden gegen den Zinkstab in der Weise gemessen, dass eine solche elektromotorische Kraft entgegengeschaltet wurde, dass das Galvanometer G gerade Stromlosigkeit anzeigte. Die Resultate der Messungen seien im folgenden mitgeteilt.

a. Potential der Wechselstromelektroden bei Einleiten von Sauerstoff, gemessen gegen Zink in 66%iger Schwefelsäure.

Ohne Wechselstrom	1·58 Volt
0·155 Amp. Wechselstrom	1·83
Nach Abstellen des Wechselstroms	1·83
Ging zurück bis etwa	1·66
0·50 Amp. Wechselstrom	1·83
Nach dem Abstellen des Wechselstroms	1·84
Ging langsam zurück (in 25 Minuten) bis	1·76
2¼ Amp. Wechselstrom	1·64
Nach dem Abstellen des Wechselstroms und blieb hierbei ½ Stunde konstant.	1·75

Eine platinierte Elektrode zeigte unter diesen Umständen gegen den Zinkstab ein Potential von 1·86 Volt. Schwacher und mittlerer Wechselstrom bringt also das Potential der Elektroden fast auf diesen Wert, und dieses Potential dauert auch nach dem Abstellen des Wechselstroms noch eine Zeitlang an, sinkt jedoch allmählich wieder bei längerm Verweilen in der Flüssigkeit trotz fortwährenden Zuleitens von Sauerstoff. Bei starkem Wechselstrom beladen sich die Platten auch mit dem durch den Wechselstrom erzeugten Wasserstoff, wodurch sich die Verminderung des Potentials in diesem Falle erklärt.

b. Potential der Wechselstromelektroden in 66%iger Schwefelsäure bei Zusatz von 3% Chromsäure, gemessen gegen Zink in Schwefelsäure.

Ohne Wechselstrom	2·25 Volt
0·13 Amp. Wechselstrom	2·36
Nach dem Abstellen des Wechselstroms	2·30
0·3 Amp. Wechselstrom	2·16
Nach dem Abstellen des Wechselstroms	2·29
0·5 Amp. Wechselstrom	2·09
Nach dem Abstellen des Wechselstroms	2·28
ca. 2 Amp. Wechselstrom	2·13
Nach dem Abstellen des Wechselstroms	2·31

Eine platinierte Elektrode zeigte gegen den Zinkstab das Potential 2·31 Volt.

Hier bewirkt der Wechselstrom nur bei ganz geringer Stromstärke eine kleine Erhöhung des Potentials, sonst eine Erniedrigung. Nach dem Abstellen des Wechselstroms steigt das Potential auf ungefähr denselben Wert, den platinierte Elektroden zeigen.

c. Potential der Wechselstromelektroden bei anodischer Polarisation durch Gleichstrom, gemessen gegen Zink in Schwefelsäure.

In Tabelle 4 findet man diese Potentiale zusammengestellt. Die in Klammern beigefügten Zahlen geben die in $^1/_2$ Stunde gelösten mg Platin an. Wie man sieht, zeigen die beiden Wechselstromelektroden etwas verschiedenes Potential, es rührt das daher, dass durch Einschalten des Messinstrumentes A_1 (Fig. 3) in den Wechselstromkreis eine kleine Verschiedenheit in der durch den Gleichstrom an den beiden Elektroden E_1 und E_2 erzeugten Polarisation hervorgerufen worden war. Das nachträgliche Steigen des Oxydationspotentials bei 2·4 Amp. Wechselstrom ist auf die schon erwähnte Änderung der Elektrodenoberfläche zurückzuführen.

Aus der Tabelle geht hervor, dass hier der Wechselstrom stets eine Erniedrigung des Oxydationspotentials herbeiführt, und zwar eine um so grössere, je stärker er selbst, und je schwächer der Gleichstrom ist. Man erkennt ferner, dass der Angriff des Platins bei einem um so höhern Potentiale stattfindet, je stärker der Gleichstrom ist, bei 0·008 Amp. Gleichstrom findet Angriff bei 2·18 Volt statt, bei 2·40 Amp. Gleichstrom deutlicher Angriff schon bei 2·50 Volt. Massgebend ist in diesem Falle bei verschieden polarisierten Elektroden natürlich das niedrigste Elektrodenpotential. Eine Platinelektrode als Gleichstromanode in der benutzten (66%igen) Schwefelsäure zeigte bei einer Stromdichte von 0·0001 Amp. pro qcm gegen einen Zinkstab in Schwefelsäure ein Potential von 2·77 Volt, es erscheint mir beachtenswert, dass stets erst dann ein Angriff erfolgte, wenn der Wechselstrom das Oxydationspotential unter diesen Wert erniedrigt hatte.

d. Potential der Wechselstromelektroden bei Einleiten von Wasserstoff, gemessen gegen Zink in Schwefelsäure.

Ohne Wechselstrom	1·10 Volt
0·15 Amp. Wechselstrom	1·18
Nach dem Abstellen des Wechselstroms	0·87
0·20 Amp. Wechselstrom	1·15
Nach dem Abstellen des Wechselstroms	0·87
0·31 Amp. Wechselstrom	1·24

Tabelle 4.

Wechselstrom:	0 Amp.	0·1 Amp.	0·12 Amp.	0·15 Amp.	0·28 Amp.	0·40 Amp.	0·48 Amp.	1·00 Amp.	2·40 Amp.
Gleichstrom:									
0·008 Ampère	2·94 Volt	2·18 Volt	2·11 Volt	1·98 Volt	1·85 Volt	1·88 Volt	1·88 Volt	1·86 Volt	1·62—1·87 Volt (steigend)
	2·98 „	2·26 „	2·26 „	2·02 „	1·88 „	1·88 „	1·88 „		
	(—)	(0·8 mg)	(2 mg)	(6·8 mg)	(10·75 mg)	(11·70 mg)	(9·80 mg)	(5·15 mg)	(4·40 mg)
0·04 Ampère	3·05 Volt	2·34 Volt		2·18 Volt	2·00 Volt	1·92 Volt	1·90 Volt	1·90 Volt	1·62—1·90 Volt (steigend)
	3·11 „	2·36 „	2·29 Volt	2·23 „	2·05 „	1·98 „	1·98 „		
	(—)	(—)		(4·15 mg)	(23·0 mg)	(27·50 mg)	(28·80 mg)	(11·45 mg)	(6·55 mg)
0·10 Ampère	3·10 Volt	2·42 Volt		2·36 Volt	2·00 Volt	1·92 Volt	1·92 Volt		
	3·23 „	2·50 „		2·32 „	2·11 „	2·02 „	1·98 „	1·87 Volt	1·62—1·87 Volt (steigend)
	(—)	(—)		(—)	(10·90 mg)	(29·25 mg)	(33·86 mg)	(31·40 mg)	(9·66 mg)
0·40 Ampère	3·40 Volt	3·44 Volt	3·45 Volt	3·42 Volt	2·26 Volt	2·18 Volt	2·14 Volt	2·04 Volt	1·80—1·92 Volt (steigend)
	ca. 3·50 „	ca. 3·50 „		3·42 „	2·64 „	2·47 „	2·18 „	2·14 „	
	(—)			(—)	(10·90 mg)	(21·65 mg)		(47·90 mg)	(21·13 mg)
1·00 Ampère	ca. 3·50 Volt	3·45 Volt	3·45 Volt	3·23 Volt	2·32 Volt	2·23 Volt	2·21 Volt	2·21 Volt	2·05 Volt
	ca. 3·50 „			3·45 „	3·44 „	2·55 „	2·47 „		
	(—)			(—)	(1·90 mg)	(19·00 mg)	(23·10 mg)	(45·80 mg)	
2·40 Ampère	ca. 3·50 Volt	3·44 Volt			2·99 Volt	2·57 Volt	2·50 Volt	2·41 Volt	2·41 Volt
	ca. 3·50 „	3·45 „			3·44 „	3·42 „	2·85 „	2·44 „	
	(—)			(—)	(—)	(0·30 mg)	(14·10 mg)	(43·10 mg)	(41·50 mg)

Nach dem Abstellen des Wechselstroms	0·87
0·52 Amp. Wechselstrom	1·50
Nach dem Abstellen des Wechselstroms	0·87
1 Amp. Wechselstrom	1·65
Nach dem Abstellen des Wechselstroms	0·87

Eine platinierte Wasserstoffelektrode zeigte gegen den betreffenden Zinkstab ebenfalls eine Potentialdifferenz von 0·87 Volt. Ebenso zeigte sich, dass auch in Schwefelsäure von normaler Konzentration die mit Wechselstrom behandelten Elektroden nach dem Abstellen des Wechselstroms das Potential der Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten annahmen. Wenn der Wechselstrom nicht zu schwach ist, so bleibt nach dem Abstellen das Potential ca. 2 Minuten auf ca. $^1/_{100}$ Volt konstant, dann beginnt es, trotz fortgesetzten Zuleitens von Wasserstoff, sich zu ändern. Auch mittels eines kleinen Induktoriums, mit dem ein Strom von ca. 0·2 Amp. durch die Schwefelsäure geschickt werden konnte, gelang es, die sofortige Einstellung der Wechselstromelektroden auf Wasserstoffpotential, welches ca. 1 Minute konstant blieb, zu bewirken. Diese Beobachtungen geben vielleicht die Grundlage für eine bequeme Methode, augenblicklich eine Wasserstoffelektrode herzustellen, wenn es nicht auf die höchste Genauigkeit ankommt. Als passende Stromstärke möchte ich bei den von mir gewählten Dimensionen der Wechselstromelektroden (je $2^1/_2$ qcm einseitige Oberfläche) ca. 0·5 Amp. bezeichnen, da dann das Potential der Elektroden genügend lange konstant bleibt, um eine Messung gegen dieselben in Ruhe ausführen zu können. Ein längeres vorheriges Durchleiten von Wasserstoff ist nicht erforderlich, die Einstellung des Potentials erfolgt nach Abstellen des Wechselstroms augenblicklich.

Wir werden im theoretischen Teile die bei obigen Potentialmessungen erhaltenen Resultate im Zusammenhange mit andern Tatsachen diskutieren und verwerten.

Die chemische Untersuchung der erhaltenen Platinlösung wurde in folgender Weise geführt. Die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit enthielt etwa $^1/_2$ g Platin in 15 ccm 66%iger Schwefelsäure. Sie wurde mit etwa $^1/_2$ Liter Wasser verdünnt und erwärmt, wodurch sich der grösste Teil des gelösten Platins als schokoladebraunes Pulver ausscheidet. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab bei zwei Produkten verschiedener Darstellung folgende Zahlen:

I.	71·65% *Pt*	6·26% SO_3.
II.	72·86% *Pt*	5·82% SO_3.

Besonders die Analyse II. stimmt gut auf ein basisches Platinoxydsalz von der Formel:

$$Pt(OH)_2 SO_4 + 3\,Pt(OH)_4 + PtO_2,$$

welches verlangt:

$$72{\cdot}71\,\%\ Pt \qquad 5{\cdot}97\,\%\ SO_3.$$

Basische Platinsalze von ähnlicher Zusammensetzung sind von Prost[1]) beschrieben worden. Eine genauere Untersuchung des obigen Salzes zeigte, dass es durch geringe Mengen von Platinoxydulsalz verunreinigt war. Es liess sich das leicht in folgender Weise nachweisen. Das Salz löst sich sehr gut in Salzsäure. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Chlorammonium, so fällt das meiste Platin als Platinsalmiak aus. Beim Eindampfen des Filtrates und nachheriger Kristallisation erhält man jedoch neben den charakteristischen gelben Oktaedern des Platinsalmiaks auch in geringer Menge grosse rote Nadeln von Platinchlorür-Chlorammonium.

Die von dem ausgeschiedenen basischen Salze abfiltrierte Lösung enthält nur noch wenig Platin, und zwar sowohl in der Oxyd-, wie in der Oxydulstufe. Es wurde das, nach Ausfällung der Schwefelsäure durch die berechnete Menge Baryumchlorid, in der soeben beschriebenen Weise nachgewiesen. Als Resultat der chemischen Untersuchung ergibt sich also, dass das Platin zum grössten Teile als Oxyd, in geringer Menge auch als Oxydul in der Lösung vorhanden ist.

Elektrolyte, welche ein analoges Verhalten wie Schwefelsäure zeigen.

Der Schwefelsäure analog verhalten sich die meisten andern Elektrolyte, wenn auch der unter denselben Verhältnissen bewirkte Angriff meist schwächer ist. Dieses hat zum Teil wohl darin seinen Grund, dass die entstehende Platinverbindung in dem betreffenden Elektrolyten schwer löslich, resp. unlöslich ist und daher die Elektroden als schützende Haut umkleidet. Derartige Elektrolyte, deren Verhalten in dieser Hinsicht geprüft wurde, sind Lösungen von reinem Natriumhydrat, Natriumkarbonat und Natriumsulfat. In ihnen erwies sich das Platin als

1. durch Gleichstrom allein an der Anode nicht angreifbar;
2. durch reinen Wechselstrom allein nicht angreifbar;
3. durch Wechselstrom angreifbar, wenn gleichzeitig anodische Polarisation durch Gleichstrom stattfindet, oder ein Oxydationsmittel zugegen ist.

[1]) Bull. de la Soc. Chim. de Paris (2) **46, 156.**

Der Angriff zeigt sich dadurch, dass sich auf den mit passenden Stromstärken, etwa 0·1 Amp. Gleichstrom und 0·5 Amp. Wechselstrom, behandelten Elektroden nach kurzer Zeit eine gelbe Haut bildet.

Bezüglich einiger Einzelheiten möchte ich zunächst darauf hinweisen, dass der durch gleichzeitige Einwirkung von Gleichstrom und Wechselstrom auf Platin in Natriumsulfat hervorgebrachte Angriff eigentlich nichts Neues bietet, da an der Anode Schwefelsäure entsteht. Sodann sind Platinbleche als Kathoden in Lösungen von Alkalisalzen nicht ganz unveränderlich; bei einigermassen hohen Stromdichten, etwa 1 Amp. auf 1 qcm, schwärzen sie sich. Nach Haber und Sack[1]) rührt diese Schwärzung sehr wahrscheinlich von der Bildung und sofortigen Zersetzung einer Platinalkalilegierung her. An der Anode findet durch Gleichstrom gar keine Veränderung statt.

Unter dem Ausdruck „Unangreifbarkeit der Elektroden" soll die Tatsache verstanden werden, dass keine Platinverbindungen gebildet werden. Denn, wie schon erwähnt, wird bei Anwendung starker Wechselströme die Oberfläche des Platins unter allen Umständen gelockert und geschwärzt, bei besonders hohen Stromdichten kann das Platin sogar in die Flüssigkeit hinein zerstäubt werden. Das hat schon Drechsel[2]) beobachtet, welcher das Verhalten von Wechselstromelektroden in gesättigter Natriumkarbonatlösung bei Anwendung sehr hoher Stromdichten folgendermassen beschreibt: „Hat man die Grösse der Platinplatten gut getroffen, so wird die Flüssigkeit in einigen Minuten unter starker Gasentwicklung fast so schwarz und undurchsichtig, wie Tinte, und der gesammelte und mit Wasser ausgewaschene Niederschlag zeigt die Eigenschaften des Platinmohrs." Eine derartige Auflockerung oder Zerstäubung wird also hier nicht als chemischer Angriff bezeichnet, obgleich sie, wie später gezeigt wird, durch einen chemischen Vorgang hervorgerufen wird. Als für neutrale oder alkalische Lösungen geeignetes Oxydationsmittel wandte ich Kaliumpermanganat an, und es ergab sich hierbei stets ein Angriff der Wechselstromelektroden. So wurde eine 20%ige Natriumkarbonatlösung, welche mit Kaliumpermanganat gesättigt war, mit Wechselstrom von 1 Amp. ½ Stunde lang behandelt, die Elektroden verloren hierbei 2 mg.

Unter denselben Verhältnissen verloren diese Elektroden in 20%iger Glaubersalzlösung, welche mit Kaliumpermanganat gesättigt war, 7·4 mg. Platin. In der neutralen Natriumsulfatlösung wirkt Kaliumpermanganat natürlich energischer, als in der alkalischen Natriumkarbonatlösung.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 245. [2]) Journ. f. prakt. Chemie **29**, 229.

Verhalten des Platins in Salpetersäure.

Da Salpetersäure die Eigenschaften eines Elektrolyts und eines Oxydationsmittels in sich vereinigt, so muss sich Platin in derselben durch Wechselstrom allein lösen. Der Versuch ergab in diesem Falle, dass die Konzentration der Säure einen starken Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit hat, wie aus nachstehender Tabelle 5 hervorgeht.

Tabelle 5.

Wechselstrom:	0·5 Amp.	1 Amp.	3 Amp.
Konzentration:			
1 : 0	0·5	1·0	2·4
3 : 1	1·4	4·0	7·5
2 : 1	8·3	11·4	18·5
1 : 1	1·2	1·1*	2·3*

Die Konzentration der Salpetersäure ist ausgedrückt durch das Mischungsverhältnis nach Volumenteilen von Salpetersäure von 1·4 spez. Gewicht und Wasser, also es bedeutet beispielsweise Konzentration 3 : 1 3 Volume Salpetersäure und 1 Volumen Wasser. Die Zahlen bedeuten die in $^1/_2$ Stunde aufgelösten Milligramme Platin. Diejenigen Versuche, bei denen eine Auflockerung der Elektrodenoberfläche beobachtet wurde, sind durch einen Stern kenntlich gemacht. Die einzelnen Versuche zeigten keine besondere Übereinstimmung, Nebenumstände, wie geringe Schwankungen in der Tourenzahl des Transformators, kleine Temperaturunterschiede, vielleicht auch noch andere, deren Natur ich nicht erkannt habe, bewirkten oft ziemlich beträchtliche Differenzen in den Einzelresultaten. Trotzdem lassen die Zahlen der Tabelle, die den Mittelwert aus vielen Einzelbestimmungen bilden, die vorhandene Gesetzmässigkeit mit Sicherheit erkennen. Als solche ergibt sich sofort, dass die Auflösung bei einer Säurekonzentration 2 : 1 am stärksten ist; sowohl bei Vergrösserung, wie bei Verringerung der Säurekonzentration geht der Angriff erheblich zurück.

Als besonders wichtig für die weiter unten zu gebenden theoretischen Auseinandersetzungen möchte ich hervorheben, dass eine Auflockerung der Elektroden in konzentriertern Säuren auch bei einer Wechselstromstärke von 3 Amp. (die beiden Elektroden hatten die gewöhnlichen Dimensionen, je 5 qcm beiderseitige Oberfläche) noch nicht beobachtet wurde, sondern dass eine solche erst bei einer Verdünnung 1 Vol. Salpetersäure zu 1 Vol. Wasser, und zwar dann schon bei 1 Amp. Stromstärke, auftrat.

Es wurden ferner auch hier die Potentiale des Platins in Salpetersäure verschiedener Konzentration bei Einwirkung von Wechselstrom gegen einen Zinkstab in Schwefelsäure gemessen (Tabelle 6).

Tabelle 6.

Wechselstrom:	0·0 Amp.	0·5 Amp.	1 Amp.	3 Amp.
Konzentration				
1 : 0	1·95 Volt	2·16 Volt	2·20 Volt	2·20 Volt
3 : 1	1·90	2·10	2·10	2·10
2 : 1	1·85	1·65	1·57	1·52
1 : 1	1·85	1·57	1·52	1·52

Wie man sieht, tritt erst bei einer Verdünnung 2 : 1 eine Erniedrigung des Oxydationspotentials durch Wechselstrom ein, bei stärker konzentrierter Säure stets eine Erhöhung. In konzentrierter Salpetersäure war es selbst, als durch Anwendung von Platindrähten als Wechselstromelektroden die Stromdichte ausserordentlich gesteigert wurde, nicht möglich, eine Erniedrigung des Potentials herbeizuführen. Übrigens brachten auch bei obigen Versuchen gewisse geringfügige Änderungen der Versuchsbedingungen unaufgeklärte Wirkungen hervor. So ist es z. B. auch bei der Salpetersäurekonzentration 2 : 1 durch langsames Anlassen des Gleichstrom-Wechselstromtransformators möglich, eine Erhöhung des Oxydationspotentials anstatt einer Erniedrigung zu erzielen. Jedenfalls bleibt aber die Tatsache bestehen, dass es erst unterhalb einer gewissen Salpetersäurekonzentration möglich ist, überhaupt eine Erniedrigung des Oxydationspotentials durch Wechselstrom herbeizuführen.

Durch Gleichstrom erleiden Platinelektroden in Salpetersäure keinen Gewichtsverlust.

Weitere Elektrolyte, in denen Platin durch Wechselstrom allein schon angegriffen wird.

Die Salpetersäure bildet in ihrer Eigenschaft, gleichzeitig als Elektrolyt und Oxydationsmittel zu wirken, den Übergang zu einer Anzahl Elektrolyten, in denen Platin ebenfalls schon durch Wechselstrom allein angegriffen wird. Allein in allen diesen Fällen haben wir es, wie ich zeigen werde, nicht ausschliesslich mit einer spezifischen Wirkung des Wechselstroms zu tun, indem, zum Unterschiede von Salpetersäure, Platin in diesen Elektrolyten auch schon durch Gleichstrom einen Angriff erleidet.

Ein solches Beispiel bietet das Ammoniak. Schon Drechsel[1]) hat beobachtet, dass Platin unter der Einwirkung von Wechselstrom in einer Lösung von karbaminsaurem oder kohlensaurem Ammoniak stark angegriffen wird, und Gerdes[2]) hat auf seine Veranlassung die ent-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **22**, 476. [2]) Journ. f. prakt. Chemie **26**, 257.

stehenden Platinbasen untersucht. Ich konnte denn auch konstatieren, dass zwei Platinelektroden von je 5 qcm beiderseitiger Oberfläche in 20%iger Ammoniumkarbonatlösung, welche $^1/_2$ Stunde der Einwirkung von 0·5 Amp. Wechselstrom im Vakuum ausgesetzt wurden, 5·5 mg an Gewicht verloren. In 20%iger Ammoniumsulfatlösung hingegen blieb das Gewicht der Elektroden unverändert, allerdings gab die beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung hervorgerufene Braunfärbung zu erkennen, dass hier ebenfalls geringe Spuren von Platin in Lösung gegangen waren. Der Grund für den Angriff ist daher die Gegenwart des freien Ammoniaks, welches durch hydrolytische Spaltung im Ammoniumkarbonat in beträchtlicher Menge vorhanden ist, dagegen im Ammoniumsulfat fast vollständig fehlt. In der Tat, als man obige Platinelektroden in verdünntem Ammoniak, welches durch Zusatz von Ammoniumsulfat besser leitend gemacht worden war, mit 0·5 Amp. Wechselstrom behandelte, erlitten dieselben in $^1/_2$ Stunde einen Gewichtsverlust von $7^1/_2$ mg. Dieses abweichende Verhalten des Platins gegen ammoniakalische Elektrolyte glaube ich, wie schon angedeutet, damit erklären zu können, dass wir es hier gar nicht mit einer spezifischen Wirkung des Wechselstroms zu tun haben, wenigstens nicht mit einer solchen allein. Schickt man nämlich zwischen Platinelektroden einen Gleichstrom durch eine stark ammoniakalische Lösung von Ammoniumsulfat, so wird die Anode schon bei geringer Stromdichte angegriffen, indem sie sich mit einer gelben Haut überzieht. Bei Ammoniumkarbonatlösung tritt dieser Angriff allerdings erst bei höherer Stromdichte und viel schwächer auf. Durch diese Beobachtung, dass Platinelektroden in ammoniakalischen Lösungen schon durch Gleichstrom einen, wenn auch schwachen Angriff erleiden, dürfte ihr abweichendes Verhalten auch bei Wechselstrom hinreichend erklärt sein. Bei der Elektrolyse von Ammoniumsalzen tritt ebenso, wie bei den Salzen der fixen Alkalien, eine Schwärzung an der Kathode ein, die vielleicht auf die Bildung und Zersetzung einer Ammoniumplatinlegierung zurückzuführen ist.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Salzsäure. Auch in diesem Elektrolyten werden Platinelektroden sowohl durch Gleichstrom, als auch durch Wechselstrom angegriffen. Über die Angreifbarkeit von Platin als Gleichstromanode durch Salzsäure haben Haber und Grinberg[1]) und F. Bran[2]) genaue Versuche angestellt, sie fanden, dass der Angriff um so erheblicher ist, je konzentrierter die Salzsäure und je geringer die Stromdichte ist. Eine derartige Abhängigkeit der

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **16**, 446.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 197.

Auflösung von der Stromdichte konnte ich bei Wechselstrom nicht konstatieren, wie aus folgender Tabelle 7 hervorgeht.

Tabelle 7.

Stärke des Wechselstroms	Gelöst in ½ Stunde	Beiderseitige Oberfläche einer Elektrode
0·5 Amp.	14 mg Platin	50 qcm
0·9	21	50
2	37	50
4	77	50
0·45	10	5
0·8	18½	5
4	49	5

Als Elektrolyt diente konzentrierte (36%ige) Salzsäure. Es scheint ja allerdings, als ob auch hier beim Wechselstrom geringe Stromdichte den Angriff förderte, doch ist ihr Einfluss keineswegs so ausgeprägt, wie er für Gleichstrom gefunden wurde. Ich möchte ausserdem noch bemerken, dass die bei den Versuchen mit Salzsäure unter gleichen Umständen erhaltenen Ergebnisse oft geringe Übereinstimmung zeigten, und dass daher die Genauigkeit obiger Zahlen nur eine mässige sein kann. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Gleichstrom und Wechselstrom scheinen sich die Einzelwirkungen einfach zu addieren, wofür der folgende, mit zwei Wechselstromelektroden von je 50 qcm beiderseitiger Oberfläche, die zugleich als Gleichstromanode dienten, ausgeführte Versuch spricht:

Stärke des Gleichstroms	Stärke des Wechselstroms	Gelöst in ½ Stunde
½ Amp.	—	36 mg *Pt*
—	½	43
½	½	70

Gehen wir zu verdünnter Salzsäure von 7—8% über, in der, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, Platin als Gleichstromanode noch nicht angegriffen wird, so finden wir, dass Wechselstrom schon eine geringe Auflösung bewirkt. Ganz ähnliches trafen wir ja auch beim Ammoniak, wo bei dem geringen Ammoniakgehalte des Ammoniumkarbonats Gleichstrom noch kaum eine Wirkung hervorbrachte, während Wechselstrom schon eine beträchtliche Auflösung verursacht. Die nachstehenden Versuche wurden mit Wechselstromelektroden von je 50 qcm beiderseitiger Oberfläche, die gleichzeitig als Gleichstromanode dienten, in ca. 8%iger Salzsäure ausgeführt.

Stärke des Gleichstroms	Stärke des Wechselstroms	Gelöst in ½ Stunde
1 Amp.	—	—
—	1 Amp.	1·7 mg *Pt*
1 „	1 „	19·5

In diesem Falle ist durch die gleichzeitige Einwirkung von Gleichstrom und Wechselstrom der Angriff ausserordentlich erhöht.

Lösungen von Chlornatrium verhalten sich ganz analog, wie Salzsäure, nur ist ihre Wirkung naturgemäss weit schwächer. Gleichstrom greift Platin schon fast gar nicht mehr an, erst bei Siedehitze erhielten Haber und Grinberg geringen Angriff. Gegen Wechselstrom ist Platin in ca. 20%iger Kochsalzlösung weit weniger widerstandsfähig. Ich benutzte zu diesem Versuche zwei Wechselstromelektroden von je 5 qcm beiderseitiger Oberfläche. Bei 0·5 Amp. Wechselstrom ist der Angriff noch äusserst gering, bei $1^1/_4$ Amp. Wechselstrom lösten sich jedoch in $^1/_2$ Stunde schon $8^1/_2$ mg Platin. Aus obigen Versuchen kann man schliessen, dass man es auch bei Salzsäure und Chlornatrium nicht allein mit einer spezifischen Wirkung des Wechselstroms zu tun hat, dass vielmehr der anodischen Komponente desselben eine ähnliche Wirkung zuzuschreiben ist, wie Gleichstrom sie ausübt.

F. Glaser hat in letzter Zeit[1]) nachgewiesen, dass Platin als Kathode in Cyankaliumlösung merklich angegriffen wird, und dass es sich in Form von Platinschwamm darin sogar unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Ich habe den ersten Versuch wiederholt und bestätigt gefunden. Eine Platinkathode von 5 qcm beiderseitiger Oberfläche in 20%iger Cyankaliumlösung nahm bei einer Stromstärke von 0·4 Amp. in $^1/_2$ Stunde um 1 mg ab. Bei der ganz gleichen Anode war kein Angriff zu konstatieren, die Flüssigkeit in der Nähe derselben war durch die bebekannte Bildung von Polymerisationsprodukten des Cyans tief braun gefärbt. Aus den Versuchen von F. Glaser scheint mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, dass die Bildung einer Platinkaliumlegierung die Ursache dieses kathodischen Angriffs darstellt.

Die nach obigem naheliegende Vermutung, dass Platin sich unter dem Einflusse von Wechselstrom allein mit grosser Leichtigkeit in Cyankalium lösen müsse, fand durch den Versuch ihre Bestätigung. Bei einer Wechselstromstärke von 0·5 Amp. (beiderseitige Elektrodenoberfläche 5 qcm) gingen in $^1/_2$ Stunde 90 mg Platin in Lösung. In keinem andern Elektrolyten erleidet Platin durch Wechselstrom einen solch ausserordentlich starken Angriff.

Wenn auch hierdurch der oben ausgesprochene allgemeine Satz, dass Platin in denjenigen Elektrolyten, in denen es durch Wechselstrom bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln aufgelöst wird, auch schon durch Gleichstrom angegriffen wird, seine Bestätigung findet, so scheint es

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 11.

mir doch unwahrscheinlich, dass in diesem Falle der Mechanismus der Reaktion derart ist, dass der kathodischen Komponente des Wechselstroms ein wesentlicher Anteil an der Wirkung zuzuschreiben ist. Schon der Augenschein lehrt, dass hier ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem Gleichstrom besteht, indem bei Wechselstrom die an der Gleichstromanode erscheinenden braunen Polymerisationsprodukte des Cyans nicht entstehen.

Vielleicht ist es gerade diesem Umstande in erster Linie zuzuschreiben, dass in Cyankalium durch Gleichstrom kein anodischer Angriff stattfindet, während bei Wechselstrom, wo durch irgend welche Gründe, wahrscheinlich durch den schnellen Stromwechsel, die Polymerisation der entstandenen Cyanionen gehindert wird, der Angriff ein solch erheblicher ist.

Das entstandene Kaliumplatindoppelsalz kristallisiert leicht aus der Lösung aus, es bildete nach einmaligem Umkristallisieren schöne lange Nadeln, welche bei durchfallendem und quer auf die Achse fallendem Lichte gelb, bei in der Richtung der Achse auffallendem Lichte lebhaft blau erschienen. Es lieferte bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel des Kaliumplatincyanürs, $K_2Pt(CN)_4 + 3H_2O$, stimmten.

Gefunden:	Berechnet:
12·44 % H_2O	12·53 % H_2O
45·20 % Pt	45·17 % Pt

Die Kristalle waren luftbeständig und gaben beim Stehen über Schwefelsäure Wasser ab, wobei sie gelb und undurchsichtig wurden. In der Litteratur (vergl. Dammer **3**, 835) wird allerdings das Kaliumplatincyanür als ein an der Luft schnell verwitterndes Salz beschrieben, wobei dasselbe undurchsichtig und rosenrot werden soll.

Ich will den Bericht über diese Versuchsreihe nicht schliessen, ohne darauf hinzuweisen, dass es gerade diejenigen Elektrolyte sind, deren Ionen mit den Platinionen grosse Neigung zur Komplexbildung zeigen, in denen sich das Platin durch Wechselstrom allein und auch schon durch Gleichstrom auflöst, und dass daher die Annahme naheliegt, den Grund hierfür in der geringen Anzahl der in Lösung befindlichen Platinionen zu suchen.

Theoretisches.

Im folgenden möchte ich mir erlauben, an der Hand der vorstehend beschriebenen Beobachtungen den Versuch einer Erklärung der merkwürdigen Wirkung des Wechselstroms zu machen. Ich werde mich dabei auf den einfachen Fall beschränken, dass wir es ausschliess-

lich mit einer spezifischen Wirkung des Wechselstroms zu tun haben, und ich schliesse daher die kompliziertern Fälle, in denen das nach meinen Beobachtungen nicht der Fall ist, also die Vorgänge in Ammoniak-, Chlorid- und Cyanidlösungen, in denen Platin schon durch Gleichstrom und daher auch durch Wechselstrom bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln angegriffen wird, von meinen Betrachtungen aus.

Betrachten wir zunächst die Wirkung des Wechselstroms auf die Elektroden bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels. Wie schon de la Rive[1]) beobachtet hat, tritt bei höhern Stromdichten eine Auflockerung der Elektroden ein; die aufgelockerte Schicht besteht aus Platin und enthält ein Oxyd höchstens in Spuren (siehe oben). De la Rive musste die Frage, ob die Ursache der Korrosion in einer mechanischen Wirkung des Wechselstroms oder in einer häufigen Oxydation und Desoxydation zu suchen sei, offen lassen. Er hielt es für möglich, dass beide Einflüsse gleichzeitig wirksam seien, war jedoch geneigt, dem letztern den bei weitem grössern Anteil zuzusprechen. Aus dem Umstande nun, dass in konzentrierter Salpetersäure selbst bei hoher Stromdichte (3 Amp. auf 5 qcm) noch keine Auflockerung zu erzielen war, während bei der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Säure schon bei einer dreifach kleinern Stromdichte (1 Amp. auf 5 qcm) eine erhebliche Korrosion erfolgte, folgt mit Notwendigkeit, dass wir es hier mit einer chemischen Wirkung des Wechselstroms, einer Oxydation und Reduktion zu tun haben. Man kann hier nicht annehmen, dass in dem einen Fall die aufgelockerten Teile weggelöst werden, im andern nicht, denn der Gewichtsverlust des Platins ist in beiden Fällen genau der gleiche (Tabelle 5). Konzentrierte Salpetersäure ist ein Oxydationsmittel von genügender Reaktionsgeschwindigkeit, um den durch die kathodische Komponente des Wechselstroms erzeugten Wasserstoff fast sofort zu vernichten und daher eine merkliche Reduktionswirkung an den Elektroden zu verhindern, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure wirkt als Oxydationsmittel viel träger und lässt daher eine Reduktionswirkung an den Elektroden und damit eine Auflockerung derselben zu stande kommen.

Es ist nun die Erklärung der Wirkung des Wechselstroms bei gleichzeitiger anodischer Polarisation durch Gleichstrom oder, was nach obigen Versuchen dieselbe Wirkung hat, bei Gegenwart eines Oxydationsmittels, zu geben. Zu diesem Zwecke möchte ich zunächst das Verhalten, welches Bleielektroden in Schwefelsäure beim Behandeln mit Wechselstrom zeigen, kurz beschreiben. Bekanntlich erhält man bei

[1]) Loc. cit.

der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure zwischen Bleielektroden einen dauernden Strom erst bei einer Spannung von ca. 2 Volt, und man erhält keinen Sauerstoff, sondern die Anode überzieht sich mit einer Schicht von Bleisuperoxyd. Wählt man jedoch als Anode zwei Wechselstromelektroden, ganz in derselben Anordnung wie beim Platin beschrieben (Fig. 2), so wird an der Anode Bleisulfat gebildet, welches, besonders bei Anwendung sehr verdünnter ca. $1^1/_2$ %iger Schwefelsäure als feiner Regen von der Anode herunterrieselt. Diese Bildung von Bleisulfat ist gleichzeitig mit einer Erniedrigung des Oxydationspotentials verbunden. So zeigten z. B. zwei Wechselstromelektroden aus Blei von je 5 qcm beiderseitiger Oberfläche in $1^1/_2$ %iger Schwefelsäure bei anodischer Polarisation durch 0·1 Amp. Gleichstrom gegen einen Zinkstab in Schwefelsäure ohne Wechselstrom ein Potential von 2·92 Volt, welches bei Einwirkung von Wechselstrom von $2^1/_2$ Amp. auf 1·6 Volt fiel, indem gleichzeitig der oben beschriebene Regen von Bleisulfat begann. Bei Betrachtung einer solchen Elektrode bemerkt man dann neben Stellen, an denen sich das braune Superoxyd befindet, andere Stellen, an denen dasselbe ganz oder teilweise zu Bleisulfat reduziert ist. Auch durch Wechselstrom allein tritt Bildung von Bleisulfat ein, und zwar in diesem Falle unter Erhöhung des Oxydationspotentials. So zeigten die obigen Bleiplatten in $1^1/_2$ %iger Schwefelsäure gegen einen Zinkstab in Schwefelsäure einen Potentialunterschied von 0·56 Volt, als dieselben jedoch mit Wechselstrom von ca. 1 Amp. behandelt wurden, stieg dasselbe auf 1·10 Volt unter gleichzeitiger Bildung von Bleisulfat. Der Mechanismus der Reaktion ist in diesen Fällen durch den Augenschein gegeben. Bei Anwendung von Gleichstrom allein findet an der Anode die Bildung des schwer löslichen, gut leitenden Superoxyds statt, welches fest an der Elektrode haftet. Da das Bleisuperoxyd in der Schwefelsäure praktisch so gut wie unlöslich ist, so wird ein Substanzverlust an der Elektrode hierdurch nicht herbeigeführt. Lässt man aber gleichzeitig Wechselstrom einwirken, so wird das Bleisuperoxyd zu einem niedern Oxyd, etwa Bleioxyd oder Bleioxydul, welches von Schwefelsäure leicht angegriffen wird, reduziert, und das entstandene Bleisulfat löst sich von der Elektrode los. Die durch den Wechselstrom herbeigeführte Erniedrigung des Oxydationspotentials erklärt sich dadurch, dass bei der schon vorhandenen anodischen Polarisation die Sauerstoff erzeugende anodische Wechselstromkomponente nur geringe Wirkung haben kann, dass dagegen die Wasserstoff erzeugende kathodische Wechselstromkomponente wegen der endlichen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Wasserstoff und Sauerstoff eine beträchtliche Wirkung

ausüben muss. Bei der durch Wechselstrom allein hervorgerufenen Umwandlung des Bleies in Bleisulfat verläuft die Reaktion im wesentlichen jedenfalls so, dass durch die oft wiederholte Oxydation und Reduktion eine Auflockerung der Oberfläche stattfindet, und dass sich das so erzeugte, fein verteilte Blei in der Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung löst. Die Erhöhung des Oxydationspotentials ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass das Blei, welches Wasserstoff ja nur in äusserst geringen Mengen zu okkludieren vermag, für den gleichzeitig entstehenden Sauerstoff ein besseres Aufnahmevermögen zeigt.

Es liegt nun bei dem fast völligen Parallelismus der Erscheinungen nahe, beim Platin einen analogen Reaktionsmechanismus anzunehmen. Wir haben dann allerdings die Hypothese zu machen, dass Gleichstrom auf Platinanoden eine gut leitende Oxydschicht erzeugt. Diese Schicht müsste von ausserordentlich geringer Dicke und so unangreifbar durch Schwefelsäure u. s. w. sein, dass sich ihre Gegenwart auch durch Potentialmessungen nicht nachweisen lässt. Vielleicht liesse sich durch eine optische Methode der Nachweis ihrer Gegenwart erbringen. Die charakteristische Wirkung des Wechselstroms würde nun darin bestehen, dass durch die kathodische Komponente desselben diese Oxydschicht, die wir der Analogie mit dem Blei, der Leitfähigkeit und Unangreifbarkeit wegen als Superoxydschicht bezeichnen wollen, zu einem niedern durch Schwefelsäure u. s. w. angreifbaren Oxyd reduziert würde. In der Tat sind wir durch Annahme dieser Hypothese in der Lage, alle beobachteten Erscheinungen auf das einfachste zu erklären. Ich werde daher an der Hand derselben die im experimentellen Teile erhaltenen Resultate durchgehen. Wirkt reiner Wechselstrom bei Abwesenheit anodischer Polarisation durch Gleichstrom oder eines Oxydationsmittels, so reduziert die kathodische Komponente desselben die durch die anodische Komponente hervorgebrachte Superoxydschicht vollständig zu metallischem Platin, welches sich, zum Unterschied von Blei, nicht in der Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung zu lösen vermag, sondern sich, wie beobachtet, in Form eines schwarzen Überzugs auf der Elektrodenoberfläche ansetzt, event. auch bei ganz hohen Stromdichten sich von derselben loslöst.

Wirken Wechselstrom und Gleichstrom zusammen, so hat der Versuch stets eine Erniedrigung des Oxydationspotentials ergeben. Man kann die Wirkung in folgende drei Komponenten zerlegen:

1. die (anodische) Wirkung des Gleichstroms;
2. die anodische Komponente des Wechselstroms;
3. die kathodische Komponente des Wechselstroms.

Es ist einleuchtend, dass durch die anodische Komponente des Wechselstroms, die sich zum Gleichstrom addiert, keine besondere Erhöhung des Oxydationspotentials erzielt werden kann. Wohl aber wird durch die kathodische Komponente des Wechselstroms, welche den vom Platin leichter, als Sauerstoff, absorbierbaren Wasserstoff erzeugt, eine Erniedrigung des Oxydationspotentials hervorgebracht werden, welche um so grösser ist, je mehr der Wechselstrom gegenüber dem Gleichstrom vorwaltet. In ganz derselben Weise muss man schliessen, dass die Wirkung der kathodischen Komponente des Wechselstroms, die ja nach unserer Auffassung die eigentliche Ursache der Auflösung des Platins ist, um so mehr hervortritt, je schwächer die gleichzeitige anodische Polarisation durch den Gleichstrom ist. Demgemäss wird eine bestimmte Wechselstromdichte bei ganz schwachem Gleichstrom den von diesem gelieferten Sauerstoff fast vollständig zur Auflösung ausnutzen, das Verhältnis wird bei Steigerung der Gleichstromdichte ein immer ungünstigeres werden, und von einem bestimmten Werte der Gleichstromdichte an wird der Sauerstoffüberschuss an den Elektroden so gross sein, dass die reduzierende Wirkung der kathodischen Wechselstromkomponente nicht mehr zur Geltung kommt, d. h. die Auflösung geht absolut zurück und wird schliesslich Null.

Vergrössern wir anderseits bei konstant erhaltener Gleichstromdichte den Wechselstrom immer mehr, so werden wir schliesslich an einen Punkt kommen, wo die reduzierende kathodische Komponente derartig stark geworden ist, dass auch eine Reduktion zu metallischem Platin, welches nicht gelöst wird, eintreten kann, d. h. die Oberfläche der Elektroden wird korrodiert. Naturgemäss bedarf es hierzu eines stärkern Wechselstroms, als bei Abwesenheit anodischer Polarisation. Es ist im experimentellen Teile ausführlich erörtert worden, dass durch diese Auflockerung und die damit verbundene Herabsetzung der Stromdichte wahrscheinlich die in diesem Falle stets beobachtete Abnahme der Auflösung zu erklären ist.

Ein Blick auf die Tabellen 1 und 4 lehrt, dass alle oben entwickelten Schlussfolgerungen durch den Versuch ihre vollkommene Bestätigung gefunden haben.

Nehmen wir jetzt den Fall, dass der Wechselstrom bei Gegenwart eines Oxydationsmittels wirke. Wir haben dann folgende drei Einzelwirkungen:

1. die anodische Polarisation durch das Oxydationsmittel, 2. und 3. die anodische, resp. kathodische Komponente des Wechselstroms, ins Auge zu fassen.

Ausschlaggebend für die Höhe des erzeugten Oxydationspotentials muss in diesem Falle die das höhere Potential erzeugende anodische Komponente des Wechselstroms sein, das zugesetzte Oxydationsmittel bewirkt je nach seiner Reaktionsgeschwindigkeit, dass die kathodische Komponente des Wechselstroms mehr oder weniger vollständig vernichtet wird. Daher muss, wenn ein Oxydationsmittel von grosser Reaktionsgeschwindigkeit zugegen ist, dessen Oxydationspotential erhöht werden, wie das auch bei konzentrierter Salpetersäure zu beobachten ist. Hat man ein langsamer wirkendes Oxydationsmittel, wie man es aus der Salpetersäure durch Verdünnung leicht herstellen kann, so wird der Wechselstrom eine Erniedrigung des Potentials herbeiführen (Tabelle 6). Die Potentialmessungen beim gasförmigen Sauerstoff widersprechen scheinbar diesen Ausführungen, indem hier durch den Wechselstrom unter allen Umständen eine Erhöhung des Oxydationspotentials herbeigeführt wurde. Massgebend kann aber natürlich in diesem Falle nur das an platinierten Elektroden zu beobachtende Potential sein, und gegen dieses findet in der Tat eine Erniedrigung statt.

Bezüglich der Auflösungsgeschwindigkeit können wir wieder von vornherein sagen, dass ein allzu schnell wirkendes Oxydationsmittel, welches den durch den Wechselstrom erzeugten Wasserstoff sofort fast ganz vernichtet, keine grosse Auflösung herbeiführen wird. Anderseits wird auch ein sehr träge wirkendes Oxydationsmittel ohne Wirkung sein, weil dann die kathodische Komponente des Wechselstroms fast das ganze durch die anodische Komponente erzeugte Superoxyd zu metallischem Platin reduzieren kann, also im wesentlichen nur eine Auflockerung bewirken wird. Am geeignetsten wird für einen Wechselstrom von einer bestimmten Beschaffenheit ein Oxydationsmittel von einer bestimmten mittlern Reaktionsgeschwindigkeit sein. Auch diese den oben beim Gleichstrom gezogenen Folgerungen vollständig analogen Schlüsse haben durch das Verhalten der Salpetersäure ihre vollkommene Bestätigung gefunden (Tabelle 5). Schliesslich ergibt sich die Tatsache, dass in einem langsam wirkenden Oxydationsmittel, wie Sauerstoff, Wechselstrom von geringerer Stärke auflösend wirken muss, als in einem schnell wirkenden Oxydationsmittel (Tab. 3), ebenfalls als notwendige Konsequenz unserer Anschauungen.

Man kann gegen die obige Hypothese einwenden, dass die Wirkung des Wechselstroms sich ebensogut durch eine abwechselnde Hydrierung (Bildung einer Platinwasserstoffverbindung) und Deshydrierung der Platinelektroden erklären liesse. In der Tat lassen sich auch durch diese Annahme die meisten Erscheinungen, wie die Auflockerung der

Elektroden durch den Wechselstrom, die Verhinderung der Auflockerung durch ein schnell wirkendes Oxydationsmittel u. s. w. ungezwungen erklären. Doch scheint mir diese Auffassung wenig Wahrscheinlichkeit zu besitzen. Man würde durch sie zu dem Schlusse geführt, dass entweder das hydrierte Platin sich bei Gegenwart eines Oxydationsmittels in Schwefelsäure u. s. w. lösen müsse, eine Annahme, die wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, oder dass das deshydrierte, fein verteilte, metallische Platin sich durch Gleichstrom oder ein Oxydationsmittel in dem betreffenden Elektrolyten lösen müsse, eine Annahme, die ich durch einen Versuch ohne weiteres widerlegen konnte. Es dürfte daher die Annahme einer Superoxydschicht die einfachste Erklärung für die Wirkung des Wechselstroms bieten.

Die Margulessche Versuchsanordnung ist im Prinzipe die gleiche wie die meine, die dieselbe ja nur zu dem Zwecke, scharf definierte Verhältnisse zu schaffen, abänderte. Die Reaktion ist hier so zu deuten, dass in dem einen Momente die stärkere anodische Komponente das Platin mit einer Superoxydschicht überzieht, welche bei der Stromumkehrung durch die kathodische Komponente zu einem niedern, durch die Schwefelsäure auflösbaren Platinoxyd reduziert wird.

Verhalten des passiven Eisens gegen Wechselströme.

Wohl unwillkürlich wird man durch die oben mitgeteilten Ausführungen an die Erscheinung der Passivität des Eisens erinnert. Auch hier finden wir z. B., dass ein so stark wirkendes Oxydationsmittel, wie konzentrierte Salpetersäure, den Angriff verhindert, während die schwächer wirkende verdünnte Salpetersäure lebhafte Oxydation hervorruft.

Ich habe auch das Verhalten des passiven Eisens gegen Wechselströme kurz untersucht. Taucht man zwei Eisenplatten von je 5 qcm beiderseitiger Oberfläche in Salpetersäure von 1·4 spezifischem Gewicht, so werden dieselben passiv. Schickt man jetzt einen Wechselstrom von ca. 1 Amp. Stromstärke hindurch, so tritt Auflösung des Eisens ein. Nach Abstellen des Wechselstroms hört die Auflösung wieder auf. Die Erscheinung verläuft also ganz analog, wie beim Platin. Auch die Potentialmessungen bestätigten dieses. Ohne Wechselstrom zeigten die Platten gegen einen Zinkstab in Schwefelsäure eine Potentialdifferenz von 1·62 Volt. Durch Einwirkung von 1 Amp. Wechselstrom stieg dieselbe auf 1·95 Volt, sie wurde auch durch Verstärkung des Wechselstroms auf 3 Amp. nicht verändert. Nach Abstellen des Wechselstroms stellte sich das ursprüngliche Potential wieder her. Nur wenn durch Anwendung von Eisendrähten als Wechselstromelek-

troden die Stromdichte sehr gesteigert wird, erreicht man hier eine Erniedrigung des Oxydationspotentials. Das war beim Platin nicht zu erzielen.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt passiviertes Eisen in 10%iger Schwefelsäure. Zwei als Wechselstromelektroden dienende Eisendrähte wurden durch anodische Polarisation mittels 0·5 Amp. Gleichstrom passiv und zeigten dann gegen einen Zinkstab in Schwefelsäure eine Potentialdifferenz von 2·85 Volt. Durch gleichzeitiges Behandeln mit Wechselstrom von ca. 1 Amp. Stromstärke wurden die Drähte aktiv, die Potentialdifferenz gegen den Zinkstab war auf 0·67 Volt gesunken. Bei einer geringern Wechselstromdichte (die Stärke des Wechselstroms betrug unter meinen Versuchsbedingungen ca. 0·4 Amp.) zeigten die Drähte ein Potential von ca. 1·25 Volt gegen den Zinkstab und liessen unter diesen Umständen den Zustand der Periodizität erkennen[1]), die Nadel des als Nullinstrument dienenden Galvanometers zeigte durch regelmässige Schwingungen um ihre Ruhelage einen beständigen Wechsel der Stromrichtung an.

Wie aus obigen Versuchen hervorgeht, zeigen die Erscheinungen beim Eisen und Platin eine ungemeine Ähnlichkeit, sie unterscheiden sich eigentlich nur in quantitativer Hinsicht. Man kann wohl, wenn man das Verhalten beim Platin in analoger Form, wie beim Eisen, beschreiben wollte, sagen, dass sowohl das aktive, wie das passive Platin edler sei, wie die entsprechenden Zustände beim Eisen, dergestalt, dass z. B. das aktive Platin im Gegensatze zum aktiven Eisen nicht in der Lage sei, Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung zu zersetzen.

Bekanntlich hat man bis vor kurzer Zeit den passiven Zustand des Eisens ebenfalls durch die Annahme einer dünnen, leitenden Oxydschicht erklärt. Erst durch die Arbeiten von Hittorf[2]) über das Chrom und von Finkelstein[3]) über passives Eisen ist man von dieser Erklärung vielfach abgekommen, ohne dass man jedoch meiner Ansicht nach eine befriedigende andere Erklärung gegeben hätte.

Es ist klar, dass die von mir für das Verhalten des Platins gegebene Erklärung sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen würde, wenn es gelänge, bei passivem Eisen einen Überzug durch eine leitende Oxydschicht nachzuweisen. Dazu liefern nun allerdings die von mir vorstehend beschriebenen Versuche kein genügendes Material, wenn auch die einfache Erklärung, die sie durch eine derartige Annahme finden würden, sehr zu Gunsten einer solchen Erklärung spricht. Auch folgert

[1]) Vergl. Dissertation von Finkelstein, S 5—12. Göttingen 1901.

[2]) Diese Zeitschr. **25**, 729 (1898); **30**, 481 (1899).

[3]) Diese Zeitschr. **39**, 91 (1902).

Micheli[1]) aus dem optischen Verhalten des passivierten Eisens, dass dasselbe von einer Oxydschicht überzogen ist, und im grossen und ganzen würden doch die meisten Erscheinungen durch die Existenz einer solchen ihre ungezwungenste Deutung finden, wenn auch noch einige Widersprüche aufzuklären sind, bevor man ihr Vorhandensein als sicher bewiesen hinstellen kann. Einen solchen Widerspruch bildet z. B. die von Finkelstein[2]) beobachtete Tatsache, dass Eisen in Cyankalium passiv wird. Finkelstein schreibt darüber, dass diese Passivität weder durch Bildung einer Oxydschicht, noch durch Sauerstoffbeladung zu erklären sei, denn Cyankalium sei ein mittelstarkes Reduktionsmittel. Anderseits führen ihn seine Beobachtungen zu der Annahme, dass die wenigen beim Eintauchen des Eisens in Cyankalium entstehenden Ferriionen die ebenfalls entstehenden Ferroionen an Zahl bedeutend übertreffen[3]). Das scheint mir mit den Eigenschaften eines Reduktionsmittels nicht in Einklang zu stehen. Ich glaube, dass dieser Widerspruch dadurch zu lösen ist, dass Cyankalium unter diesen Umständen nicht als Reduktionsmittel wirkt. Ein typisches Reduktionsmittel ist es doch eigentlich nur in geschmolzenem Zustande. Nach Peters ist bekanntlich ein Oxydationsmittel in wässriger Lösung durch das Verhältnis der Ionen höherer Wertigkeit zu denen niederer Wertigkeit charakterisiert, überwiegen also die durch das Eintauchen des Eisens in Lösung gehenden Ferriionen wirklich die Ferroionen, so wird Cyankalium metallischem Eisen gegenüber als Oxydationsmittel wirken müssen. Hiermit wäre dieser Einwand beseitigt.

Zusammenfassung.

Der wesentliche Inhalt vorliegender Arbeit ist folgender:

1. Reiner Wechselstrom bewirkt in Schwefelsäure keine Auflösung des Platins, sondern nur eine Auflockerung der Oberfläche. Damit eine Auflösung stattfindet, müssen oxydierende Mittel zugegen sein. Als solcher wirkt schon der Sauerstoff der Luft, ferner Chromsäure, Ferrisulfat, Überschwefelsäure etc. Dieselbe Wirkung kann man durch anodische Polarisation mittels Gleichstrom erzielen. Je stärker die anodische Polarisation ist, ein um so stärkerer Wechselstrom ist zur Erzielung des Angriffs nötig.

2. Die Potentialmessungen ergaben, dass bei anodischer Polarisation durch Gleichstrom stets durch den Wechselstrom eine Erniedrigung des Oxydationspotentials erfolgte, deren Stärke von der Dichte des

[1]) Arch. des sciences phys. **4**, 10.
[2]) Loc. cit. S. 96. [3]) Loc. cit. S. 107.

Gleichstroms und Wechselstroms abhängt. Ein Angriff des Platins findet bei einem um so höhern Oxydationspotential statt, je stärker die Gleichstromdichte ist. Das Potential, bei dem ein Angriff beobachtet wurde, lag jedoch bei allen Versuchen unter dem Wert, den eine Platinelektrode zeigte, wenn sie mit einer Stromdichte von 0·0001 Amp. pro qcm anodisch polarisiert wurde (in 66%iger Schwefelsäure gegen einen Zinkstab 2·77 Volt).

3. Bei Gegenwart eines Oxydationsmittels wurde durch den Wechselstrom je nach der Menge und der Reaktionsgeschwindigkeit des zugesetzten Oxydationsmittels und der Wechselstromdichte eine Erhöhung oder Erniedrigung des ursprünglichen Oxydationspotentials beobachtet.

4. Die chemische Untersuchung ergab, dass das Platin zum grössten Teile als Oxydsalz, zum geringern Teile als Oxydulsalz in der Lösung vorhanden ist.

5. Die meisten Elektrolyte zeigen Platin gegenüber dasselbe Verhalten, wie Schwefelsäure.

6. In Salpetersäure, welche gleichzeitig Elektrolyt und Oxydationsmittel ist, findet durch Wechselstrom allein schon ein Angriff statt. Der Angriff ist bei einer bestimmten mittlern Konzentration der Salpetersäure am stärksten. In Salpetersäure von 1·4 spez. Gew. findet selbst bei hohen Wechselstromdichten keine Auflockerung statt, trotzdem der Angriff ein geringer ist. In konzentrierterer Säure erhöht, in verdünnter Säure erniedrigt der Wechselstrom das Oxydationspotential.

7. Bei einigen Elektrolyten, wie Ammoniak, Salzsäure, Chlornatrium, Cyankalium, deren Ionen mit den Platinionen grosse Neigung zur Komplexbildung zeigen, beobachtet man ein abweichendes Verhalten, indem in diesen schon Wechselstrom allein bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln Platin zur Auflösung bringt. Es wurde gezeigt, dass unter gewissen Umständen Platin in diesen Elektrolyten schon durch Gleichstrom einen Angriff erleidet, so dass wir es in diesen Fällen nicht ausschliesslich mit einer spezifischen Wirkung des Wechselstroms zu tun haben.

8. Es wurde versucht, eine Erklärung der Wirkung des Wechselstroms zu geben. Zunächst konnte aus den Versuchen mit Sicherheit gefolgert werden, dass die auflockernde Wirkung des Wechselstroms nicht mechanischer, sondern chemischer Natur ist. Sodann wurde gezeigt, dass bei gleichzeitiger anodischer Polarisation durch Gleichstrom die charakteristische Wirkung des Wechselstroms seiner Wasserstoff liefernden kathodischen Komponente zuzuschreiben ist. Zusatz eines Oxydationsmittels bewirkt, je nach der Reaktionsgeschwindigkeit desselben, dass der durch die kathodische Komponente des Wechselstroms

erzeugte Wasserstoff zum grössern oder geringern Teile zerstört wird, stellt also dieselben Verhältnisse her, als ob man Gleichstrom mit schwächerm oder stärkerm Wechselstrom kombiniert. Es wurde gezeigt, dass Blei in Schwefelsäure bei gleichzeitiger Einwirkung von Gleichstrom und Wechselstrom ein dem Platin sehr ähnliches Verhalten zeigt. In Analogie mit dem beim Blei sehr durchsichtigen Reaktionsmechanismus wurde die Hypothese aufgestellt, dass Gleichstrom auf Platinanoden in Schwefelsäure und den sich anolog verhaltenden Elektrolyten ebenfalls die Bildung einer Superoxydschicht bewirkt. Diese hypothetische Superoxydschicht muss unangreifbar, gut leitend und ausserordentlich dünn sein, ferner muss sie durch elektrolytisch erzeugten Wasserstoff zuerst zu einem niedern, durch den betreffenden Elektrolyten angreifbaren Platinoxyd und weiterhin zu metallischem Platin reduziert werden. Es wurde gezeigt, dass sich unter Zuhilfenahme dieser Hypothese alle Erscheinungen auf das ungezwungenste erklären lassen.

9. Es wurde gezeigt, dass passives Eisen Wechselstrom gegenüber ein dem Platin vollkommen analoges Verhalten zeigt.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Nernst für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die rege Anteilnahme und wertvollen Ratschläge während derselben meinen besten Dank auszusprechen.

Referate.

1. Kristallisation aus einem stromführenden Elektrolyt von Paul R. Heyl (Phys. Review **15**, 335—344. 1902). Durch sorgfältige Messungen und statistische Verwertung derselben sucht der Verf. zu bestimmen, ob Kristalle, die sich aus einer der Elektrolyse unterworfenen Lösung ausscheiden, irgend welche besondere Eigenschaften besitzen. Untersucht wurden Kupfersulfat und Merkurijodid. Die Ergebnisse sind negativ ausgefallen. *G. N. Lewis.*

---

2. Die Spektren der Gase bei hohen Temperaturen von John Trowbridge (Proc. Amer. Phil. Soc. **41**, 138—140. 1902). Der Verf. fasst seine neuern Arbeiten über elektrische Entladungen in Gasen zusammen, die er mittels seiner grossen Akkumulatorenbatterie, welche bei einer Spannung von über sechs Millionen Volt einen Funken von zwei Metern Länge liefert, ausgeführt hat. Durch Variieren der Bedingungen lassen sich merkwürdige Veränderungen in den Spektren erzeugen; beispielsweise lassen sich die beiden Argonspektren zeigen, auch wenn die Röhren mit reinstem Wasserstoff gefüllt sind. Das Spektrum des Wasserdampfes ist immer vorhanden, und der Verf. gelangt zu dem bemerkenswerten Schluss, dass ein vollständig trockenes Gas ein vollständiger elektrischer Isolator sein würde. „Genau wie ein bestimmter Feuchtigkeitsgrad für chemische Reaktionen notwendig ist, so ist auch Wasserdampf für die Entladung von Elektrizität durch Gase unentbehrlich." Die Abhandlung schliesst mit der Erwähnung des Vorkommens heller Linien im photographischen Negativ dieser Sprektren, einer Erscheinung, die der Solaritation analog zu sein scheint, nach des Verf. Ansicht aber der Unempfindlichkeit der Platte gegen Licht von gewissen Wellenlängen zuzuschreiben sei. *G. N. Lewis.*

---

3. Molekulare Anziehung von J. E. Mills (Journ. Phys. Chem. **6**, 209—236. 1902). Unter der Annahme, dass Moleküle einander mit einer Kraft anziehen, die dem Quadrate ihrer Entfernung umgekehrt proportional und von der Temperatur unabhängig ist, leitet der Verf. einige Gleichungen ab, die eine Proportionalität zwischen der Änderung der innern Energie beim Verdampfen und der Grösse $\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D}$, wo d und D die Dichten der Flüssigkeit, bezw. des Dampfes bezeichnen, postulieren. Der Verf. zeigt, dass seine Gleichungen innerhalb gewisser Grenzen gelten, und schliesst daraus, dass seine Annahmen korrekt sind. Leider wird diese Folgerung durch die vorhandenen Abweichungen von den Formeln und dadurch, dass der Verf. ausser der obengenannten noch andere Annahmen von zweifelhaftem Wert einführt, sehr unsicher gemacht. Als eine solche Annahme ist die zu bezeichnen, der entsprechend die innere latente Wärme, ein wahres Mass der gegen die molekulare Attraktion geleisteten Arbeit ist. Der

Verf. unterlässt, auf die einfache Beziehung zwischen den Dichten des Dampfes und der Flüssigkeit und dem Unterschied in ihren spezifischen Wärmekapazitäten hinzuweisen, die eine direkte Folge seiner Gleichungen ist. *G. N. Lewis.*

---

4. **Synthetische Analyse im ternären System** von A. W. Browne (Journ. Phys. chem. **6**, 287—312. 1902). Die indirekten Methoden, die Bancroft früher (**42**, 509) zur Ermittlung der Zusammensetzung einer festen, sich aus einem ternären System abscheidenden Phase vorgeschlagen hatte, werden hier der experimentellen Prüfung unterzogen. Einige Fälle, bei denen die festen Phasen Verbindungen oder feste Lösungen waren, wurden näher studiert. Das Verfahren zur Darstellung der Resultate auf dem Dreieckdiagramm wird erörtert, verbunden mit einer Methode zur Verzeichnung der möglichen Versuchsfehler auf demselben Diagramm. Der Verf. kommt zum Schluss, dass die neuen Methoden bei Aufwendung derselben Sorgfalt bessere Resultate geben als die direkte Analyse.
G. N. Lewis.

---

5. **Über die Stabilität des Gleichgewichtes von univarianten Systemen** von Paul Saurel (Journ. Phys. Chem. **6**, 257—260. 1902). Der Verf. gibt einen neuen Beweis für die beiden Roozeboomschen Sätze, welche Kriterien für die Stabilität univarianter Systeme liefern. *G. N. Lewis.*

---

6. **Über die Fundamentalgleichungen des mehrfachen Punktes** von Paul Saurel (Journ. Phys. Chem. **6**, 261—264. 1902). Der Verf. gibt den Rieckeschen Gleichungen des mehrfachen Punktes eine einfachere mathematische Form. *G. N. Lewis.*

---

7. **Über den dreifachen Punkt** von Paul Saurel (Journ. Phys. Chem. **6**, 399—409. 1902). Zwei neue Verfahren, durch die man zu der von Roozeboom gegebenen Klassifikation der dreifachen Punkte gelangt. *G. N. Lewis.*

---

8. **Über ein Theorem von Tammann** von Paul Saurel (Journ. Phys. Chem. **6**, 410—416. 1902). Eine Verallgemeinerung des interessanten geometrischen Theorems von Tammann bezüglich des dreifachen Punktes.
G. N. Lewis.

---

9. **Über indifferente Punkte** von Paul Saurel (Journ. Phys. Chem. **6**, 313—320. 1902). Eine mathematische Diskussion solcher Punkte, wie der bei denen ein flüssiges Gemisch mit seinem Dampf die gleiche Zusammensetzung hat.
G. N. Lewis.

---

10. **Die Verschiebung des Gleichgewichtes** von Paul Saurel (Journ. Phys. Chem. **6**, 467—473. 1902). Der Verf. leitet Gleichungen ab, die, seiner Meinung nach, einen verallgemeinerten Ausdruck des Le Chatelierschen Theorems darstellen. *G. N. Lewis.*

---

11. Kritischer Zustand eines einkomponenten Systems von Paul Saurel (Journ. Phys. Chem **6**, 474—491. 1902). Enthält eine Entwicklung und Erweiterung einer Anzahl wohlbekannter Sätze mit Hilfe der Gibbsschen Energiefläche. *G. N. Lewis.*

---

12. Kritischer Zustand eines binären Systems von Paul Saurel (Journ. Phys. Chem. **6**, 629—635. 1902). Die Abhandlung enthält eine Ableitung aus den Grundannahmen von Gibbs der bereits von van der Waals und von Duhem gefundenen Sätze. *G. N. Lewis.*

---

13. Einwirkung von Borbromid auf die Jodverbindungen des Phosphors und die Halogenverbindungen des Arsens und Antimons von Tarible (Compt. rend. **132**, 204—207. 1901). Durch die Einwirkung

von	BBr_3	auf P_2J_4	entsteht $P_2S_4 2BBr_3$
„	„	„ PJ_3	„ $P_2S_4 2BBr_3 + J$
„	„	„ $AsCl_3$	„ $AsBr_3 + BCl_3$

$AsBr_3$, AsS_3 und AsS_5 lösen sich in Borbromid einfach auf. Die Halogenverbindungen des Antimons verhalten sich dem Borbromid gegenüber wie die des Arsens. *M. Herschkowitsch.*

---

14. Über den anfänglichen Verlauf der chemischen Reaktion. Allotrope Zustände des Silbers von Berthelot (Compt. rend. **132**, 234—241. 1901). Verf. bestimmte die Wärmetönung beim Auflösen von Silber, das auf verschiedene Weise hergestellt worden war, in Quecksilber und fand, dass dieselbe für Silberblech 2·03 Kal., für das durch Erhitzen auf 550° aufgelockerte Produkt 0·47 Kal., für elektrolytisch gewonnenes kristallinisches Silber 0·10 Kal., für das aus Silbernitrat durch Kupfer gefällte Silber 1·19 Kal, 0·76 Kal. oder 0·08 Kal. beträgt, je nachdem es bei gewöhnlicher Temperatur, 120 oder 550° getrocknet wurde *M. Herschkowitsch.*

---

15. Studien über die Verbindungen des Silbers mit Quecksilber von Berthelot (Compt. rend. **132**, 241—243. 1901). Verf. bestimmte die Wärmebildung verschiedener Silberamalgame und fand, dass diese in hohem Masse vom Zustande des Silbers abhängig ist, indem er einmal feines Blattsilber, ein zweites Mal kristallinisches Silber (aus Silbernitrat und Quecksilber hergestellt) verwendete. Die gefundenen Wärmemengen bezogen auf ein Mol Silber sind wie folgt:

	Blattsilber	krist. Silber
$HgAg$	+ 2·36 Kal.	+ 0·23 Kal.
Hg_2Ag	+ 1·53 „	− 0·40 „
$Hg_1{}^1/_6Ag$	+ 2·17 „	+ 0·24 „

Aus der Tatsache, dass man kristallinische Silberamalgame von sehr verschiedener Zusammensetzung erhält, so von ein Grammatom Hg auf 1—50 Grammatome Ag, glaubt Verf. weiter schliessen zu dürfen, dass sich die beiden Metalle wie isomorphe Körper in allen Verhältnissen vermischen lassen. *M. Herschkowitsch.*

---

16. Beobachtungen über die Auflösung von festen Metallen in Quecksilber oder allgemeiner in andern geschmolzenen Metallen von Berthelot

(Compt. rend. **132**, 290—291. 1901). Verf. glaubt, dass zwischen Legierungen und sonstigen Lösungen, z. B. wässrigen, ein wesentlicher Unterschied bestände, insofern als gegenseitige Lösungen von Metallen in einander als ein Zwischenzustand zwischen kolloidalen Lösungen und Emulsionen anzusehen seien.

M. Herschkowitsch.

---

17. Gesetze der Durchlässigkeit der Stoffe für X-Strahlen von A. Benoist (Compt. rend. **132**, 324—327. 1901). Aus einer grossen Reihe von Beobachtungen leitet Verf. folgende Gesetzmässigkeiten für die Durchlässigkeit, bezw. Absorption der X-Strahlen für verschiedene Stoffe ab.

1. Das spezifische Absorptionsvermögen eines Stoffes für die X-Strahlen ist von dem physikalischen Zustand desselben unabhängig. So ist die Absorption für Wasser und Eis die gleiche; die Temperatur bleibt ohne Einfluss.

2. Das Absorptionsvermögen ist vom allotropen Zustande unabhängig und bleibt auch für isomere Stoffe dieselbe. So ist der Betrag der Absorption für gelben und roten Phosphor derselbe, desgleichen für Benzaldehyd (C_7H_6O) und Benzoin ($C_{14}H_{12}O_2$).

3. Das Absorptionsvermögen ist eine additive Eigenschaft und lässt sich aus den Beträgen der einzelnen Bestandteile für zusammengesetzte Stoffe berechnen.

4. Das Absorptionsvermögen der Elemente ist für die genügend durchlässigen und homogenen X-Strahlen eine lineare Funktion des Atomgewichtes.

M. Herschkowitsch.

---

18. Über das Verschwinden des Methans aus der Atmosphäre von V. Urbain (Compt. rend. **132**, 334—336. 1901). Die Tatsache, dass das Methan häufig in grössern Mengen auftritt und trotzdem nur in geringen Mengen in der Atmosphäre vorkommt, veranlasste den Verf. zu verschiedenen Versuchen, die ergaben, dass die Pflanzen grössere Mengen Methan zu absorbieren im stande sind.

M. Herschkowitsch.

---

19. Über die sekundäre Radioaktivität der Metalle von H. Becquerel (Compt. rend. **132**, 371—373. 1901). Aktives Radiumsalz hat nicht nur die Eigenschaft, auf eine z. B. mit Bleiblech bedeckte photographische Platte direkt einzuwirken, sondern auch indirekt, indem es Metalle, die von den Radiostrahlen getroffen werden, zum selbständigen Strahlen anregt. Der Versuch wurde derart ausgeführt, dass eine photographische Platte mit einem etwa 1 mm starken Bleiblech bedeckt wurde, auf dem sich in einem Bleischiffchen radioaktives Salz befand und ausserdem noch mehrere Bleischnitzel. Die photographische Platte erwies sich nicht nur vom Radiosalz allein, sondern auch noch von den Bleischnitzeln getroffen, die sekundäre Strahlung ist bedeutend schwächer, als die direkte.

M. Herschkowitsch.

---

20. Über eine gasförmige Verbindung, Sulfurylfluorid, SO_2F_2, von H. Moissan und P. Lebeau (Compt. rend. **132**, 374—381. 1901). Das genannte Gas SO_2F_2 ist nach drei verschiedenen Methoden herzustellen. 1. Durch Einleiten von Fluor in Schwefeldioxyd. 2. Durch Einleiten von Fluor in feuchtes Schwefelwasserstoffgas, wobei das Gasgemisch sich freiwillig entzündet. 3. Durch Vermischen von Fluor mit trockenem Schwefelwasserstoff in einem Glasgefässe, wobei

der Sauerstoff aus der Glasmasse entnommen wird. Bezüglich der Einzelheiten der Darstellung, sowie der vielen eingehend studierten Eigenschaften dieses Gases muss auf das Original verwiesen werden. Es mögen hier nur einige Eigenschaften besonders erwähnt werden. Das Sulfurylfluorid ist ein farbloses, geruchloses Gas, das sich bei $-52°$ verflüssigt und bei $-120°$ schmilzt. Der Dampfdruck bei der Schmelztemperatur beträgt 65 mm. Seine Dampfdichte bei $+15°$ stimmt mit der theoretisch für SO_2F_2 zu erwartenden und beträgt 3·53—3·57. Das Sulfurylfluorid ist in Wasser löslich, etwa $^1/_{10}$ Volumen bei 9°, ohne mit diesem zu reagieren, auch nicht bei Temperaturen bis 150° in geschlossenen Röhren. In Alkohol ist dasselbe leicht löslich, etwa 3 Volumen bei 9°. Natrium reagiert mit dem Sulfurylfluorid erst bei einer Temperatur, die über dem Schmelzpunkt des Natriums liegt. *M. Herschkowitsch.*

---

21. Über die spezifische Absorption der X-Strahlen durch Metallsalze von A. Hébert und G. Reynaud (Compt. rend. **132**, 408—409. 1901). Die Verf. stellen zunächst fest, dass die Priorität bezüglich des Gesetzes der Absorption der X-Strahlen (Ref. 17) nicht L. Benoist, sondern ihnen gehört. Ausserdem weisen sie noch darauf hin, dass für Salze mit ein und demselben Kation und verschiedenen Anionen die Absorption für X-Strahlen mit dem Molekulargewicht des Salzes wächst. *M. Herschkowitsch.*

---

22. Über gewisse Bedingungen der Umkehrbarkeit von A. Colson (Compt. rend. **132**, 467—469. 1901). Verf. verweist auf die Rolle des Wassers bei der umkehrbaren Reaktion $CO_2 + Ag_2O \rightleftarrows Ag_2CO_3$. Während die Reaktion von rechts nach links unabhängig davon verläuft, ob Wasserdampf zugegen ist, indem jeder Temperatur ein bestimmter Teildruck der Kohlensäure entspricht, verläuft die Reaktion von links nach rechts, d. h. die Rückbildung des Silberkarbonats nur in Gegenwart von Wasserdampf. Ob der Wasserdampf die Dissociationsgeschwindigkeit beeinflusst, ist leider nicht untersucht worden.

Lässt man Kohlenoxyd auf Silberoxyd wirken, so beobachtet man schon bei 10° die Bildung von Silberkarbonat, das sich zum Teil dissociiert; dabei bilden sich geringe Mengen von metallischem Silber. Bei $-21°$ verläuft die Reaktion unregelmässig, indem bald alles Kohlenoxyd vom Silberoxyd absorbiert wird, bald aber eine grössere Menge von freiem Kohlenoxyd entsteht. Die Reduktion zu metallischem Silber ist bei dieser Temperatur nur unerheblich.

Quecksilberoxyd verhält sich Kohlenoxyd gegenüber auffallend verschieden, je nachdem ob gelbes oder rotes Quecksilberoxyd angewendet wird. Während z. B. 5 g. gelbes Quecksilberoxyd mit 100 ccm Kohlenoxyd im Dunkeln schon nach 24 Stunden etwa 25 ccm Kohlendioxyd bilden, ist die Menge Kohlendioxyd bei Anwendung des roten Quecksilberoxyds auch nach sechs Wochen kaum merklich. Diesen Unterschied kann man als einen quantitativen betrachten und ihn auf den bekannten Unterschied in der Korngrösse beider Oxyde zurückführen. Dagegen aber ist der Unterschied im Verhalten beider Oxyde gegenüber dem Kohlenoxyd im Lichte ein qualitativer: das rote Quecksilberoxyd schwärzt sich langsam und oxydiert das Kohlenoxyd zu Kohlensäure, während das gelbe Quecksilberoxyd das Kohlenoxyd zum Teil direkt absorbiert, zum Teil zu Kohlensäure oxydiert.

M. Herschkowitsch.

---

23. Kompressibilität der Lösungen von Guinchant (Compt. rend. **132**, 469—472. 1901). Aus den Untersuchungen des Verf. geht hervor, dass für Nichtelektrolyte das Volumen des gelösten Stoffes, d. h. die Differenz zwischen dem Volumen der Lösung und dem des Lösungsmittels vom Drucke unabhängig ist, wenigstens für Drucke bis vier Atmosphären. Die Verminderung des Volumens der Lösung bei steigendem Druck geschieht also ausschliesslich auf Kosten des Lösungsmittels. *M. Herschkowitsch.*

---

24. Beitrag zum Studium des Indiums von C. Chabrié und E. Rengade (Compt. rend. **132**, 472—475. 1901). Wird eine verdünnte wässrige Lösung von Cäsium-Indiumalaun etwa 5 Stunden unter Erneuerung des verdampften Wassers im Sieden erhalten, so scheidet sich mehr als die Hälfte des Indiums in Form von Indiumoxyd, In_2O_3, aus, das vollständig frei von Calcium und Schwefelsäure ist. Kocht man aber eine Rubidium-Indiumalaunlösung von gleicher Konzentration und unter gleichen Bedingungen, so fällt fast alles Indium als Oxyd aus, das von Rubidium und Schwefelsäure verunreinigt ist. Das Molekulargewicht des Indiumacetylacetonats ergibt sich nach der Siedemethode in Bromäthyl zu 405, was der Formel $[(CH_3-CO)_2=CH]_3In$ entspricht. Dadurch wird die Dreiwertigkeit des Indiums bestätigt. Das Indium bildet leicht Amalgame.

M. Herschkowitsch.

---

25. Über ein neues kristallinisches Molybdänsulfat von Bailhache (Compt. rend. **132**, 475—478. 1901). Löst man Molybdänsäure in der sechsfachen Menge Schwefelsäure und leitet durch die kochende Lösung einen kräftigen Schwefelwasserstoffstrom, so färbt sich die Lösung erst blau, dann grün, und schliesslich scheiden sich aus der Lösung reichlich Kristalle von olivengrüner Farbe aus, die unter dem Mikroskop in Form von Prismen erscheinen. Die Zusammensetzung und das chemische Verhalten der Kristalle entspricht der Formel $Mo_2O_5 2SO_3$. Das Molybdänsulfat löst sich in kaltem Wasser nur sehr langsam, in kochendem etwas schneller. Die Lösung ist bei Luftabschluss von kaffeebrauner Farbe, bei Zutritt von Luft färbt sich die Lösung erst grün, dann blau unter Bildung von blauem Molybdänoxyd. Oxydationsmittel wie Salpetersäure, Chromsäure u. s. w. beschleunigen diesen Vorgang. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz unter Bildung von Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd und Molybdänsäure. Beim Erhitzen eines Gemisches aus Molybdänsulfat und Chlornatrium oder Bromnatrium entsteht Molybdänoxychlorid, bezw. Oxybromid und Molybdändioxyd nach der Formel:

$$Mo_2O_5 2SO_3 + 2NaCl = MoO_2Cl_2 + Na_2S_2O_7 + MoO_2.$$

Bei fortdauerndem Erhitzen findet noch die weitere Reaktion statt.

$$2MoO_2 + Na_2S_2O_7 = Na_2Mo_2O_7 + 2SO_2.$$

M. Herschkowitsch.

---

26. Über die Darstellung und die Eigenschaften des Sulfammoniums von H. Moissan (Compt. rend **132**, 510—518. 1901). Flüssiges Ammoniak bleibt bei —80° ohne Wirkung auf die drei Modifikationen des Schwefels: des oktaedrischen, prismatischen und des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen. Erst bei —38° beginnt die Reaktion des unlöslichen Schwefels mit dem Ammoniak, indem der Schwefel in Lösung geht, wobei diese eine charakteristische purpurrote Farbe

annimmt. Der prismatische Schwefel reagiert erst bei —15·5° und der oktaedrische bei —11·5°. Verf. ist der Meinung, dass es sich hierbei nicht um eine Auflösung des Schwefels, sondern um die Bildung einer chemischen Verbindung handelt, und zwar auf Grund folgender Tatsachen. 1. Die Lösung erstarrt bei etwa 4 bis 5° unterhalb der Schmelztemperatur des flüssigen Ammoniaks, ohne dass sich hierbei Schwefel ausscheidet. 2. Die Löslichkeit des Schwefels beginnt erst bei einer bestimmten Temperatur, die für die verschiedenen Modifikationen des Schwefels verschieden ist. 3. Erwärmt man die Lösung in einem zugeschmolzenen Rohr, so beobachtet man, dass die rote Farbe der Lösung bis etwa +90° ungeändert bleibt. Von da ab entfärbt sich die Lösung allmählich, und es scheidet sich an der Wandung des Rohres Schwefel ab. Lässt man das Rohr wieder erkalten, so verschwindet der Schwefel, und die Lösung färbt sich wieder rot (dem Referenten scheinen dagegen die angeführten Gründe kaum auszureichen, um im Verhalten des Schwefels dem Ammoniak gegenüber etwas anderes als eine Lösung anzusehen). Verf. berichtet noch über eine Anzahl physikalischer und chemischer Eigenschaften dieser Lösung, die er als chemische Verbindung, Sulfammonium, betrachtet. Die Analyse der Flüssigkeit zwischen 0 und +20° führen den Verf. zur Annahme der Formel $(NH_3)_2S.2NH_3$; bei —23° entspricht die Zusammensetzung der Flüssigkeit der Formel $(NH_3)_2S.NH_3$. *M. Herschkowitsch.*

---

27. Über eine Methode der Bestimmung des Atomgewichts des Urans von S. Aloy (Compt. rend. **132**, 551—553. 1901). Aus einer gegebenen Menge Urannitrat wird einerseits der Stickstoff nach der Methode von Dumas, anderseits das Uran in Form von UO_2 bestimmt. Da beides mit grosser Genauigkeit auszuführen ist, so ist auch die Atomgewichtsbestimmung recht genau. Acht verschiedene Bestimmungen ergaben sehr nahe Werte, die zwischen 239·3 und 239·6 sich bewegen. Verf. schlägt den Wert 239·4 vor. Die Methode setzt ein reines Präparat voraus, was beim Urannitrat leicht zu erreichen ist.

M. Herschkowitsch.

---

28. Thermische Studien der Aluminiumchlorid-Ammoniakverbindungen von L. Baud (Compt. rend. **132**, 553—556. 1902). Die Bildungswärmen sind wie folgt:

1. Al_2Cl_6 (fest) + $2NH_3$ (gasf.) = $Al_2Cl_6 .2NH_3$ (fest) + 82·18 Kal.
2. Al_2Cl_6 „ + $10NH_3$ „ = $Al_2Cl_6.10NH_3$ „ + 245·23 „
3. Al_2Cl_6 „ + $12NH_3$ „ = $Al_2Cl_6.12NH_3$ „ + 268·23 „

Das Aluminiumchlorid mit 2 Mol. Ammoniak löst sich klar in Wasser auf unter Bildung von Oxychlorid, diejenigen mit 10, bezw. 12 Mol. Ammoniak werden durch Wasser zersetzt, indem sich Aluminiumhydroxyd, Chlorammonium und Ammoniak bilden. *M. Herschkowitsch.*

---

29. Über ein neues Kobaltsilicid von P. Lebeau (Compt. rend. **132**, 556—558. 1901). Erhitzt man in einem Kohlentiegel im elektrischen Ofen ein Gemisch von Kupfersilicid und Kobalt und behandelt den entstandenen Regulus mit Salpetersäure und dann mit einer Sodalösung, so erhält man stark glänzende prismatische Kristalle von der Zusammensetzung $SiCo$. Die Kristalle ritzen nur schwach Glas, besitzen ein spezifisches Gewicht bei 20° von 6·30, lösen sich lang-

sam in Königswasser, schneller in Salzsäure, widerstehen vollständig Oxydationsmitteln, so z. B. werden die Kristalle von über die Zersetzungstemperatur erhitztem Salpeter nicht angegriffen. *M. Herschkowitsch.*

---

30. Über die Reduktion von Molybdoschwefelsäure durch Alkohol von E. Péchard (Compt. rend. **132**, 628—631. 1901). Versetzt man eine Lösung von Molybdänsäure in konzentrierter Schwefelsäure in kleinen Portionen mit Alkohol, so färbt sich die Lösung immer intensiver blau. Verdünnt man nun die Flüssigkeit und neutralisiert sie unter Vermeidung von Erwärmung mit Ammoniak, so scheiden sich reichlich Kristalle aus, die unter dem Mikroskop betrachtet aus zwei verschiedenen Kristallformen bestehen: aus blauen durchsichtigen hexagonalen Blättchen und dunkelblauen Prismen. Die chemische Zusammensetzung der hexagonalen Kristalle entspricht der Formel $5NH_3.MoO_2SO_3.7MoO_3 + 8H_2O$, die prismatischen haben die Formel $3NH_3.MoO_2SO_3.7MoO_3 + 10H_2O$. Letztere gehen in die erstern über bei Behandlung der wässrigen Lösung mit überschüssigem Ammoniak, dementsprechend entstehen auch die hexagonalen neben den prismatischen Kristallen nur dann, wenn bei der Neutralisation nicht zu viel Ammoniak verwendet worden war. Auf ganz analoge Weise lässt sich ein Salz herstellen, in dem ein Teil des Ammoniaks durch Kalihydrat ersetzt ist.

Lässt man die durch Alkohol reduzierte schwefelsaure Lösung der Molybdänsäure an der Luft stehen, so schreitet die Reduktion langsam weiter, und es scheiden sich schliesslich feine schwarze nadelförmige Kristalle aus von der Zusammensetzung: $7MoO_3\,2MoO_2.7SO_3 + aq$ ab.

Die Schwefelsäure ist in dieser Verbindung durch Baryumsalze nicht fällbar. *M. Herschkowitsch.*

---

31. Über die Einwirkung von Säuren auf die Erdalkalikarbonate in Gegenwart von Alkohol von C. Vollée (Compt. rend. **132**, 677—678. 1901). Verf. konstatierte, dass das Nichtreagieren von Schwefelsäure auf kohlensauren Kalk in Gegenwart von Alkohol nur scheinbar ist, in der Tat findet ein langsamer Umsatz, der Monate dauert, statt. Die Geschwindigkeit der Reaktion steigt in dem Masse, als dem Alkohol Wasser zugesetzt wird. Strontium-, bezw. Baryumkarbonat verhalten sich analog. Der Ersatz des Äthylalkohols durch Methylalkohol oder Aceton ändert im allgemeinen Verhalten nichts. Essigsäure verhält sich analog der Schwefelsäure. *M. Herschkowitsch.*

---

32. Über einige Verbindungen des Cäsiums von C. Chabrié (Compt. rend. **132**, 678—681. 1901). Verf. berichtet über die Darstellung der Halogenverbindungen des Cäsiums, ohne Näheres über deren Eigenschaften mitzuteilen. *M. Herschkowitsch.*

---

33. Über die Bestandteile des käuflichen Ferrosiliciums von P. Lebeau (Compt. rend. **132**, 681—683. 1901). Das käufliche Ferrosilicium enthält die Verbindungen Fe_2Si, $FeSiFeSi_2$. *M. Herschkowitsch.*

---

34. Dissociation und thermische Untersuchung des $Al_2Cl_6.18NH_3$ von E. Baud (Compt. rend. **132**. 690—692. 1901). Die Wärmetönung der in der Über-

schrift genannten Verbindung beträgt 317·85 Kal. $Al_2Cl_6 + 18NH_3 = Al_2Cl_6 \cdot 18NH_3 + 317{\cdot}85$ Kal. (s. Ref. 28). Der Dissociationsdruck p in mm beträgt bei den Temperaturen t:

t	p
0	1790
— 10·7	970
— 22·3	481
— 37·0	189.

M. Herschkowitsch.

---

35. Über die elektrochemischen Beziehungen der allotropen Zustände der Metalle, insbesondere des Silbers von Berthelot (Compt. rend. **132**, 732—734. 1901). Verf. konstatierte, dass die verschiedenen Zustände des Silbers (s. Ref. 14) auch verschiedene Potentiale besitzen. Er tauchte in eine $^1/_{10}$-norm. Silbernitratlösung einerseits eine Silberblechelektrode, anderseits eine aus kristallisiertem Silber und beobachtete beim Schliessen der Elektroden durch ein d'Arsonvalsches Galvanometer einen Ausschlag desselben, der aber rasch auf 0 zurückging. Das Potential der Silberblechelektrode ist in allen Fällen geringer, was Verf. mit der geringern Oxydationswärme desselben in Verbindung bringt. Die Werte der Potentiale sind nicht bestimmt. *M. Herschkowitsch.*

---

36. Spezifische Wärme eines im chemischen Gleichgewichte befindlichen Gasgemisches von A. Ponsot (Compt. rend. **132**, 759—761. 1901). Verf. behandelt in klarer mathematischer Sprache den Fall eines Gasgemisches, bestehend aus zwei Systemen, und kommt zum Schluss, dass die spezifische Wärme des Gasgemisches zunimmt, falls die Verschiebung des Gleichgewichts mit einer Volumenzunahme verknüpft ist. Die Zunahme der spezifischen Wärme ist bei konstantem Druck grösser als bei konstantem Volum. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht derart, dass das System mit grösserm Volum zunimmt, unabhängig davon, ob der Druck oder das Volumen konstant bleibt.

M. Herschkowitsch.

Bücherschau.

Pflanzenphysiologie. Ein Handbuch der Lehre vom Stoffwechsel und Kraftwechsel in der Pflanze von W. Pfeffer. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. Zweiter Band, Kraftwechsel, erste Hälfte, 353 S. Mit 31 Abb. Leipzig, W. Engelmann, 1901. Preis M. 11.—.

Das Erscheinen des ersten Bandes dieses fundamentalen Werkes ist seinerzeit angezeigt worden. Die Hoffnung, nach der ersten Hälfte des zweiten Bandes, die seit mehr als Jahresfrist vorliegt, bald auch deren Schluss zu erhalten, hat sich nicht erfüllt, was bei der unendlichen Sorgfalt, mit der dieser konzentrierte Ertrag der wissenschaftlichen Ergebnisse vieler Dezennien hergestellt wird, schliesslich nicht Wunder nehmen kann. So sei inzwischen nur berichtet, dass in dem vorliegenden Teile behandelt sind: Wachstumsbewegung, Mechanik des Wachsens, Wachstum und Zellvermehrung, Elastizitäts- und Kohäsionsverhältnisse

des Pflanzenkörpers, Gewebspannung, die Beeinflussung der Wachstumsbedingungen durch die Aussenbedingungen (Allgemeines, Einfluss des Lichtes, der Elektrizität und des Magnetismus, der Schwerkraft, chemischer Agenzien, Wassergehalt und Turgeszenzzustand, mechanische Eingriffe). Die innern Ursachen der formativen Gestaltung (formative Determinierung der Zellen und Organe, Korrelation und Reproduktion, symbiotische Reaktionserfolge, Rückblick auf die determinierenden innern Faktoren, Theoretisches). Variation und Erblichkeit. Rhythmik der Vegetationsprozesse. Widerstandsfähigkeit gegen extreme Einflüsse (Wärme und Kälte, Licht, Wasserentziehung, chemische Einflüsse).

Wie man sieht, handelt es sich wieder um Fragen, die nicht nur unter den Biologen eben mit heissem Eifer behandelt werden, sondern auch um solche, in die der Physikochemiker von seinem Standpunkte aus und mit seinen Mitteln hoffen darf, erfolgreich einzugreifen. *W. O.*

Die Elektrizität in Gasen von J. Stark. XXVIII + 509 S. Mit 144 Abb. Leipzig, J. A. Barth 1902. Preis M. 12.—.

Da das vorliegende Buch einen Gegenstand behandelt, dessen Erforschung sich eine grosse Anzahl Physiker mit besonderm Eifer widmet, so kann es sicher sein, zahlreiche anteilnehmende Leser zu finden, zumal es auch methodisch den Wegen folgt, auf denen diese Forschung fortschreitet, nämlich der Hypothese der Gasionen und der Elektronen. Der Inhalt ist in sieben Abschnitte geteilt, welche nach einander bringen: 1. Praktische und theoretische Hilfsmittel (Apparate und Methoden, Elektronen und Ionenhypothese). 2. Ionisierung und Elektrisierung (Allgemeines, Ionisierung durch Temperatur, durch Ionenstoss, durch ultraviolettes Licht, durch Röntgenstrahlen, durch Becquerelstrahlen, durch chemische Vorgänge) Elektrisierung (Allgemeines, Elektrisierung durch elektrische Kraft und Temperatur, lichtelektrische Zerstreuung, Elektrisierung durch Änderung flüssiger Oberflächen und durch chemische Vorgänge). 3. Charakteristik der elektrischen Strömung (Art und Form der elektrischen Strömung, Spannungsabfall, Elektrodenspannung, Verwandlung und Entstehung der selbständigen Strömung). 4. Mechanismus der elektrischen Strömung (Konstanten der Ionen, Verschiebung der Ionen, das Ohmsche Gesetz und die Grenzen seiner Gültigkeit). 5. Ionenstrahlen (Erzeugung und Eigenschaften der Kathodenstrahlen, Kathodenstrahlen im magnetischen Felde, im elektrischen Felde, Verhältnis der Ladung und Masse zur Geschwindigkeit, Zerstreuung, Kanalstrahlen). 6. Kräfte (Energieformen, elektrische Triebkraft, elektrische Kraft, Kontaktkraft, Kraft durch kinetische Energie, magnetische Kraft). 7. Thermische, optische und chemische Wirkungen.

Wie man sieht, findet man hier alles erörtert, was über diese merkwürdigen und wichtigen Erscheinungen gearbeitet worden ist und wird. Dass die Darstellungsweise an der Hand der Elektronenhypothese erfolgt, bezeichnet der Verf. selbst als nicht einwandfrei; er weiss indessen keinen andern Führer durch die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, die ja tatsächlich ausserordentlich gross ist. So sehen wir denn auch an diesem praktischen Beispiele, dass in der Tat die Zeit noch nicht gekommen zu sein scheint, wo neue Gebiete der Physik mit dem denkbar geringsten Mass an hypothetischen Voraussetzungen bearbeitet werden. Der Berichterstatter darf sich nicht vermessen, zu behaupten, dass unter den gegenwärtigen Umständen eine Annäherung an dieses ihm vorschwebende Ideal den

Erfolg gehabt hätte, die Aufklärung dieser Mannigfaltigkeit geschwinder herbeizuführen, als dies auf dem tatsächlich beschrittenen Wege geschehen und zu erwarten ist. Aber den Wunsch kann er nicht unterdrücken, dass eine derartige Betrachtungsweise von zuständiger Seite versucht werden möge. *W. O.*

Was ist Elektrizität? Eine Studie über das Wesen der Elektrizität und deren kausalen Zusammenhang mit den übrigen Naturkräften, für Gebildete aller Stände verfasst von Prof. Wilhelm Biscan. IV + 80 S. Mit Fig. Leipzig, Hachmeister & Thal 1902. Preis M. 1.50.

Der aus Blutigrot und Schwarz komponierte Umschlag erregt die Erwartung, dass in dem vorliegenden Büchlein etwas ganz und gar Modernes zur Sprache gebracht werden wird. Dies ist indessen eine Täuschung, denn wir erhalten wieder einmal dargelegt, dass das Wesen der Elektrizität in einer Betätigung des Äthers bestehe, so dass bei der statischen Elektrizität verdichteter und verdünnter Äther, bei dem Strome eine Bewegung des Äthers die „Erklärung" des Wesens der Elektrizität bilde.

Während dieser Teil des Inhalts, auf den der Verf. wahrscheinlich das Hauptgewicht legt, als wertlos bezeichnet werden muss, ist im übrigen die Darstellung der tatsächlichen Verhältnisse, abgesehen von der Hypothese, eine ganz erfreuliche und lässt die pädagogische Begabung des Verf. erkennen. Allerdings ist der Leserkreis, für den er geschrieben hat, nicht der der Zeitschrift für physikalische Chemie. *W. O.*

Les théories électriques de J. Clerk Maxwell. Étude historique et critique par M. P. Duhem. 228 S. Paris, A. Hermann 1902.

Es ist bekannt, dass, wie in vielen andern Fällen (es sei nur an die Fresnelsche Theorie der Kristalloptik erinnert) auch die elektromagnetische Theorie von Maxwell aus einem nichts weniger als festen und zuverlässigen Boden erwachsen ist. Die vielen Widersprüche und Schwierigkeiten der Grundlegung haben, wie gleichfalls allgemein bekannt, Hertz zu der Erklärung geführt, dass die Maxwellschen Gleichungen schliesslich den ganzen und eigentlichen Inhalt seiner Theorie bildeten. Hiergegen macht der Verf. geltend, dass nicht nur die formale Übereinstimmung der Gleichungen nötig sei, sondern vor allen Dingen eine genaue Bestimmung der Bedeutung der in ihnen vorkommenden Buchstaben und ihrer Beziehung zu messbaren Grössen. In einer eingehenden Kritik, die der Berichterstatter weder auszuziehen, noch zu beurteilen in der Lage ist, wird die Unhaltbarkeit der Grundlegungen Maxwells im einzelnen dargelegt; ebenso ergeben sich die spätern Versuche, aus jenen Materialien ein in sich feststehendes Gebäude zu errichten, als im Widerspruch mit andern, wohlbewährten Lehren, insbesondere der von Poisson über die Verteilung der Elektrizität und des Magnetismus.

„Eingeschlossen in das Dilemma: entweder die traditionelle Theorie der elektrischen und magnetischen Verteilung aufzugeben oder aber auf die elektromagnetische Lichttheorie zu verzichten, können da nicht die Physiker einen dritten Weg gehen? Können sie nicht eine Lehre entwickeln, welche die alte Elektrostatik und Magnetik logisch mit der neuen Lehre von der Fortpflanzung der elektrischen Wirkungen im Dielektrikum verbände?

„Diese Lehre ist vorhanden; sie ist eine der schönsten Arbeiten von Helmholtz. (Über die Bewegungsgleichungen der Elektrodynamik für ruhende leitende Körper.) Sie ist eine naturgemässe Entwicklung der Arbeiten von Poisson, Ampère, Weber und Neumann und führt logisch von den am Anfange des neunzehnten Jahrhunderts begründeten Theorien zu den verführerischsten Konsequenzen der Maxwellschen Theorie, von den Gesetzen Coulombs zur elektromagnetischen Lichttheorie. Ohne eine der neuesten Erwerbung der Elektrik aufzugeben, stellt sie die Kontinuität der Tradition wieder her." *W. O.*

Logarithmische Rechentafeln für Chemiker von F. W. Küster. Dritte, neu berechnete und erweiterte Aufl. 95 S. Leipzig, Veit & Co. 1902. Preis geb. M. 2.—.

Die durch einen Zufall etwas verspätete Anzeige der dritten Auflage dieses verbreitetsten aller chemischen Rechenwerke bedeutet insofern keinen Nachteil, als ohnedies in allen beteiligten Kreisen die neue Auflage alsbald in Gebrauch genommen sein wird. Die Tabellen sind wiederum neu berechnet worden, und zwar diesmal in Übereinstimmung mit der Atomgewichtstabelle der deutschen chemischen Gesellschaft. Auch hat diese Gesellschaft, von der ja die Arbeit um einheitliche Gestaltung der zahlenmässigen Grundlagen der Chemie ausgegangen ist, inzwischen beschlossen, zu dem vorliegenden Werke in ein engeres Verhältnis zu treten, so dass die künftigen Ausgaben unter ihrer Mitwirkung und daher auch Sanktion erscheinen werden. Hierdurch wird die praktische Einigung in diesen Fragen sicherer erzielt werden, als durch Abstimmungen und „taktische" Kunstgriffe. *W. O.*

Abriss der allgemeinen oder physikalischen Chemie. Als Einführung in die Anschauungen der modernen Chemie bearbeitet von C. Arnold. VIII + 123 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss 1903. Preis geb. M. 2.—.

Das Büchlein gibt in zusammengedrängter und daher wohl nicht immer hinreichend deutlicher Form eine recht sachgemässe Darstellung der Hauptlehren der modernen Chemie; als Repetitorium nach oder neben einer Vorlesung ist es daher wohl brauchbar, weniger zum Selbststudium. Der Inhalt bietet das gegenwärtig noch ziemlich allgemein als am schmackhaftesten angesehene Gemenge von Tatsachen und Hypothesen. Insbesondere wird (S. 14) immer noch die Definition des Moleküls als eines durch mechanische Kräfte nicht weiter teilbaren Teilchens angegeben, ohne dass in den fünfzig und mehr Jahren, dass diese Definition besteht, auch nur einer ihrer Anhänger den Versuch gemacht hätte, ein solches mechanisch nicht mehr teilbares Teilchen auf irgend eine Weise experimentell herzustellen. Es ist doch inzwischen bereits von verschiedenen Seiten gezeigt worden, dass die Bedeutung des Molekularbegriffes ausschliesslich in der Existenz kolligativer Eigenschaften, insbesondere des Gasvolumens liegt. Ebenso ist später bei der Entwicklung des Ionenbegriffes vielmehr der Schwerpunkt auf die hypothetische Auffassung der Ionen als kleiner mit Elektrizität beladener Körperchen gelegt worden, als dies seinerzeit von denen, die den Ionenbegriff entwickelt haben, beansprucht oder für nötig befunden worden ist. Von gleicher unnötig hypothetischer Beschaffenheit ist der Abschnitt über die Ursachen chemischer Vorgänge, S. 6 und ff.

Doch das sind atavistische Erscheinungen, die vorübergehen werden. Da im übrigen eine recht erhebliche Menge gesunden Wissens vermittelt wird, so darf man im ganzen dem Buche eine günstige Wirkung voraussagen; jene Rückständigkeiten werden es gerade einem grossen Teile der gegenwärtigen Lehrer willkommener machen, als die strengern Bücher modernsten Schlages. *W. O.*

Traité de Chimie Physique. Les Principes par J. Perrin. XXVI + 299 S. Paris, Gauthier-Villars 1903.

Die allgemeine Chemie darf sich eines besonders innigen Verhältnisses zur Thermodynamik oder Energetik rühmen. Seit dem bahnbrechenden Auftreten von Willard Gibbs, dessen allzufrühen Tod wir eben beklagen, haben alle Forscher, welche selbständig die allgemeine Energetik gefördert haben, sich auch verpflichtet gefühlt, der allgemeinen Chemie ihren Tribut in Gestalt der Bearbeitung ihrer Aufgaben zu leisten, und umgekehrt haben die Vertreter der allgemeinen Chemie sich ebenso fleissig bemüht, die besondern Seiten der Energetik, welche bei ihrer Arbeit zu Tage traten, für allgemeine Zwecke dienstbar zu machen. Die Beispiele für beide Seiten dieser ebenso erfreulichen wie förderlichen Tätigkeit sind so allgemein bekannt, dass sie nicht im einzelnen angeführt zu werden brauchen.

Zu den letztgenannten Arbeiten gehört der vorliegende Band, der eine wertvolle und selbständige Bemühung darstellt, das Lehrgebäude der chemischen Energetik auf einem völlig geebneten und von Zufälligkeiten und Ungleichheiten möglichst gesäuberten Boden zu errichten. Diese Arbeit erscheint dem Verf. so wichtig und so notwendig den bisherigen Darstellungen gegenüber, dass in diesem Lehrbuch der physikalischen Chemie von der Chemie selbst noch recht wenig die Rede ist; diese soll in einem spätern Bande folgen. Vielmehr handelt es sich um nicht weniger, als eine allgemeine Grundlegung der physikalischen Begriffe, denen die chemischen entsprechend angeschlossen werden.

Eine Vorstellung von dem Inhalte und der Behandlungsweise wird der nachstehende Auszug des Registers geben. Der vorliegende Band ist in neun Kapitel geteilt, mit folgendem Inhalt: 1. Der Begriff der Kraft. Einleitung. Statik. (Schwere und allgemeine Anziehung, elektrische und magnetische Kräfte, Kräfte, die das Licht ausübt). Dynamik (Trägheitsgesetz in erster und zweiter Annäherung). Der Äther. 2. Die Wirkungsfaktoren. Zug und Druck. Elektromotorische Kraft. Temperatur. Strahlung. Chemische Wirkungen (Konzentration). 3. Das Prinzip der Äquivalenz und der Begriff der Energie Änderungen. Gegenseitige Abhängigkeit derselben. Isolierbare Änderungen. Die Äquivalenz der Mechanismen. Einfache Maschinen, Kalorimetrie und Thermochemie, Reibung. Messung der Änderungen. Energie eines Gebildes. 4. Die Rolle der Wirkungsfaktoren in der Bewirkung von Änderungen. Arbeit der Wärme. Vereinfachung der Wirkung der Aussenwelt. Berechnung der äussern Arbeit. Die umkehrbaren Umwandlungen. 5. Das Prinzip der Entwicklung. Monotherme Kreisläufe. Kreisläufe mittels zweier Wärmequellen. Umkehrbare Kreisläufe. Die Entropie 6. Die Kennzeichen des stabilen Gleichgewichts. Untersuchung eines Kriteriums der Stabilität. 7. Reine Stoffe und die Verbindungsgesetze. Experimentelle Definition der reinen Stoffe. Einfache Stoffe und deren Verbindungsgesetze. 8. Das chemische Po-

tential. Eine einzige Phase. Koexistierende Phasen. 9. Die Phasenregel. Klassifikation der Gebilde.

Wenn der Charakter des vorliegenden Werkes gekennzeichnet werden soll, so handelt es sich nicht sowohl um ein Buch, aus welchem der durchschnittliche Anfänger allgemeine Chemie wird lernen wollen oder können, als vielmehr um eine fortlaufend durchgeführte Untersuchung über die Bedeutung und den Zusammenhang der wichtigsten Begriffe, welche für die Gesamtheit der messenden Naturwissenschaften in Frage kommen, mit schliesslicher Hinleitung der Betrachtung auf chemische Probleme. Das Buch liest sich, als gäbe der Verf. sich oder einem strengen und gewissenhaften Kritiker Rechenschaft von den Denkmitteln, die er bei der spätern Arbeit zu benutzen gedenkt, wobei ein besonderes Gewicht auf die Ähnlichkeiten gelegt wird, die zwischen den Faktoren der verschiedenen Energiearten bestehen. Insofern handelt es sich um eine Darstellungsweise, die der völlig entspricht, welche man in Deutschland die energetische zu nennen pflegt; auch deren bestes Kennzeichen, die Fernhaltung hypothetischer Vorstellungen, ist auf das deutlichste entwickelt.

Im einzelnen kann man dem Verf. fast überall beistimmen, wenn man auch oft genug den Gedanken haben wird, dass die Mittel, welche angewendet werden, um eine möglichst einwandfreie Darstellung zu ermöglichen, zuweilen ein wenig weniger umständlich, ja äusserlich hätten gewählt werden können. Doch dies sind methodische Fragen, in denen es kein unzweideutiges Ja und Nein gibt. Jedenfalls wird das Buch namentlich dem Vorgeschrittenen vielerlei Anregung und auch Belehrung bringen. *W. O.*

Chemische Kosmographie. Vorlesungen gehalten an der kgl. Technischen Hochschule zu München von E. Baur. 228 S. mit Abb. München und Berlin, R. Oldenbourg 1903. Preis M. 4.50.

Eine Erscheinung, wie das vorliegende Büchlein, kann man nur mit Freude begrüssen. Nachdem in der Chemie die fachliche Abgeschlossenheit durch die Einseitigkeit in der Entwicklung der organischen Chemie einen bedrohlichen Grad erreicht hatte, treten jetzt von allen Seiten die Gegenwirkungen auf, und die wissenschaftliche Chemie beschränkt sich in ihren Anwendungen nicht mehr darauf, die Wege aus dem Steinkohlenteer zu neuen Farben zu Heilmitteln und Geruchsstoffen zu zeigen, sondern sie nimmt auf das lebhafteste an allen den Arbeiten Teil, in welchen chemische Vorgänge eine entscheidende oder helfende Rolle spielen.

Aus diesem Geiste heraus sind auch die hier vorliegenden Vorlesungen entstanden, an denen noch die besonders erfreuliche Seite hervorzuheben ist, dass sie an einer technischen Hochschule gehalten worden sind, und dass sich an dieser Anstalt ein aufnahmebereiter Boden für sie gefunden hat. Sie behandeln zunächst die Ergebnisse der Spektralanalyse, bezüglich der Beschaffenheit der Himmelskörper, sodann die Vorgänge bei der Gesteinsbildung aus dem Schmelzflusse, die chemischen Eigentümlichkeiten des Meeres, die Bildung und Umwandlung der organischen Stoffe in geologischen Zeitaltern, die chemischen Voraussetzungen des Lebens und die Gesetze, welche hierbei in Betracht kommen; den Schluss bilden allgemeine Erörterungen des Lebensproblems an der Hand der Ansichten von Hering und Mach. Die Darstellungsweise ist lebhaft und auch nach der wissenschaftlichen Seite fast überall zu loben; jedenfalls erkennt man einen unzweifel-

haften Eifer des Verf., sich die jüngsten Fortschritte der Wissenschaft zu eigen zu machen.

Persönlich hat der Berichterstatter zwei Bemerkungen zu machen. S. 41 und 42 wird eine angebliche Ansicht von ihm mit einem Argument erledigt, das für den Erfinder dieser Ansicht auf ein bedenkliches Mass von Schwachsinn schliessen lässt. Ich hoffe, der Herr Verf. wird ein bischen beschämt sein, wenn er sich hernach überzeugt, dass das Gesetz von der Erhaltung der Elemente nicht auf das von der Erhaltung der Energie, sondern auf das von der Erhaltung der Kapazitätsgrössen zurückgeführt worden ist, dass es also von gleicher Ordnung ist, wie das von der Erhaltung der Masse. Ferner hat Berzelius (S. 161) die Katalysatoren zwar bedeutend richtiger aufgefasst, als seine Zeitgenossen, aber ihre Definition als Beschleuniger rührt nicht von ihm her, da zu seiner Zeit der Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht entwickelt war. Es hat sich also tatsächlich in unserer Zeit um etwas mehr gehandelt, als einen von Berzelius geschaffenen Begriff „in seiner Reinheit wieder herzustellen." *W. O.*

Lois générales de l'Action des Diastases par V. Henri. 129 S. Paris, A. Hermann 1903.

In Bezug auf die Gesetze, denen die chemische Kinetik der Enzyme unterworfen ist, haben bisher auffallende Widersprüche geherrscht, die daher rührten, dass die älteren Arbeiten über diese für die physiologische Chemie fundamentale Frage nicht mit all den Mitteln, experimentellen, wie theoretischen, ausgeführt worden sind, welche die gegenwärtige Entwicklung der allgemeinen Chemie zur Verfügung stellt. Diese Lücke hat nun der Verf., wie aus seinen Mitteilungen in dieser Zeitschrift den Lesern derselben bekannt ist, durch sorgfältige und in den Grenzen unseres gegenwärtigen Wissens einwandfreie Untersuchungen ausgefüllt. Wie bekannt, ergab es sich hierbei, dass die einfachen Gesetze der chemischen Kinetik bisher in keinem der untersuchten Fälle sich haben erkennen lassen, dass aber von den vorhandenen Abweichungen ausreichend Rechenschaft durch die Annahme abgelegt werden kann, dass zwischen dem Enzym und den an der Reaktion beteiligten Stoffen teilweise gespaltene Verbindungen entstehen, die nach dem Massenwirkungsgesetze die vorhandenen wirksamen Konzentrationen regeln.

In dem vorliegenden Büchlein sind nun die Verhältnisse in klarer und anregender Weise dargestellt, so dass man aus ihm die letzten und sichersten Ergebnisse der Wissenschaft auf diesem Gebiete entnehmen kann. Insofern wird jeder Gelehrte und Forscher, der experimentell oder lehrend die Frage der Enzymwirkungen zu berücksichtigen hat, die hier gebotene Hilfe unentbehrlich finden, zumal der Verf. auch die ältern Versuche kritisch erörtert.

Anhangsweise sei bemerkt, dass inzwischen im Laboratorium des Berichterstatters auch ein Fall realisiert worden ist, in welchem die einfachen Gesetze der chemischen Kinetik, frei von messbaren Nebenwirkungen, sich bei einer enzymatischen Katalyse bewährt haben. Dies ist eine nachträgliche Bestätigung für den vom Verf. eingenommenen Standpunkt, dass die Annahme besonderer vitalistischer Eigenschaften der Enzyme wissenschaftlich nicht gerechtfertigt ist.

W. O.

Über das Ausfällen kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte.

Von

Herbert Freundlich.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Einleitung.

Der Ausgangspunkt der folgenden Untersuchung war die Frage, welche Eigenschaften der Elektrolyte eigentlich die Ursache seien, dass sie auf die kolloidalen Lösungen oder Sole fällend wirken. Es lagen über diesen Gegenstand schon eine grössere Anzahl von Arbeiten vor (Schulze[1]), Prost[2]), Linder und Picton[3]), Hardy[4]), Spring[5]) u. a.), aus denen übereinstimmend hervorging, dass die Wertigkeit des Kations von massgebender Bedeutung sei, neben andern Einflüssen natürlich; so fand, um nur ein Beispiel anzuführen, Schulze[1]), als er unter bestimmten Versuchsbedingungen die fällende Wirkung der Salze ein-, zwei- und dreiwertiger Metalle verglich, dass sich die Konzentrationen der betreffenden Lösungen zu einander etwa wie 350 : 20 : 1 verhielten: eine merkwürdige Tatsache, für die sich im sonstigen Verhalten der Elektrolyte schwer ein Analogon finden lässt.

Gerade der Umstand, dass diese Erscheinung so vereinzelt dasteht, ist wohl auch die Ursache dafür, dass man diesen Einfluss der Wertigkeit in der Litteratur als keine experimentell unbestritten festgestellte Tatsache betrachtet, obwohl sie von einer grössern Anzahl Beobachter gefunden worden ist. Es kommt noch hinzu, dass von den verschiedenen Theorien, die zur Erklärung dieser Erscheinungen vorgebracht worden sind, keine einzige eine völlig befriedigende Darstellung gibt. Einen besondern Grad von Wahrscheinlichkeit schien nur der von Bredig[6]) und Spring ausgesprochene Gedanke zu haben, dass ein Zu-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **25**, 431; **27**, 320.
[2]) Bull. de l'Acad. Roy. de Belg. 1887, 312.
[3]) Journ. Chem. Soc. (London) **67**, 63. [4]) Diese Zeitschr. **33**, 385 (1901).
[5]) Bull. de l'Acad. Roy. de Belg. 1900, 483.
[6]) Anorganische Fermente, S. 15.

sammenhang zwischen dem Wertigkeitseinfluss und der Hydrolyse bestehen könnte, umsomehr, da von Linder und Picton, später von Whitney und Ober[1]) beobachtet worden war, dass vom ausgeflockten Kolloid kleine Mengen des Metallhydroxyds adsorbiert werden; die ursprünglich neutrale Lösung des fällenden Salzes reagierte nach der Fällung schwach sauer, während in den Flocken sich das Hydroxyd nachweisen liess.

Das erste Ziel der Untersuchung war also, zu prüfen, ob ein solcher Einfluss der Wertigkeit der Kationen überhaupt vorhanden sei, und ob es sich dabei um eine wohl definierte reproduzierbare Erscheinung handle. Besondere theoretische Voraussetzungen über die Natur der Sole und über den Fällungsvorgang wurden bei Beginn der Arbeit nicht gemacht, wenn man davon absieht, dass aus dem eben angeführten Grunde ein gewisser Einfluss der Hydrolyse erwartet wurde.

Methodisches.

Es hat nun einige Schwierigkeit, die fällende Wirkung verschiedener Elektrolyte vergleichbar zu machen, zu messen; dies liegt, wie Spring betont, daran, dass man es nach dem Zusatz des Salzes zum Sol mit zwei Vorgängen zu tun hat; zunächst vereinen sich die Teilchen des kolloidal gelösten Stoffes zu grössern Flocken, und diese setzen sich dann unter dem Einfluss der Schwere ab. Wenn beides vielleicht auch nur verschiedene Stufen desselben Prozesses sind, so lehrt jeder Fällungsversuch, dass das Absetzen von Umständen wie Flockengrösse u. s. w. abhängt, die vorläufig noch nicht mit in Rechnung gezogen werden können; eine Methode, welche die hierdurch hervorgerufenen Störungen nicht vermeidet, wird kaum einwandfrei sein. Dies gilt meiner Meinung nach von dem sogenannten Titrieren der Sole mit den Salzlösungen, das darin besteht, dass man aus einer Bürette die äquivalenten Salzlösungen zum gleichen Volumen des Sols fliessen lässt, bis letzteres vollständig ausgeflockt ist; die so verbrauchten Volume Salzlösung dienen als Mass der fällenden Wirkung. Wie Linder und Picton, die in dieser Weise gearbeitet haben, selbst angeben, gelangt man zu recht verschiedenen Werten, je nachdem man rasch oder langsam, mit oder ohne Schütteln zufliessen lässt.

Die üblichste Methode, wie sie von Schulze, Prost und Hardy angewandt worden ist, hat prinzipiell keine Bedenken: Man bestimmt

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 630 (1902).

die Konzentrationen der Salzlösungen, die innerhalb einer gewissen Zeit und sonst gleichen Bedingungen in dem Sol so grosse Flocken entstehen lassen, dass man den Eindruck des Getrübtseins erhält. Aber eben dies zu erkennen ist schwierig, und auch nur etwas genauere Resultate lassen sich kaum erzielen.

Nachdem nun eine Anzahl Versuche irgendwelche andere Eigenschaftsveränderungen, die das Sol bei der Fällung erfährt, als Messungsgrundlage zu nehmen, fehlgeschlagen waren — es wurde versucht, das Verschwinden eines im Sol sichtbaren Lichtstrahls und das Aufhören des kapillaren Aufsteigens des gelben Arsensulfids in Filtrierpapier als Vergleichskriterium zu nehmen —, führte ein mir von Herrn Professor Ostwald vorgeschlagenes Verfahren zu brauchbaren Ergebnissen. Das Prinzip dieser Methode ist folgendes: Man bestimmt die Konzentration der Salzlösung, die innerhalb einer bestimmten Zeit und sonst gleichen Bedingungen Flocken von solcher Grösse entstehen lässt, dass diese nicht mehr durch ein Filter von einer gewissen Porenweite gehen.

Was die Ausführung anbetrifft, so wurden in mehrfach ausgedämpften, cylindrischen Gläsern zu gleichen Mengen des Sols gleiche Volume der Salzlösung unter Umschütteln hinzugegeben (meistens 2 ccm der Lösung zu 20 ccm des Sols) und dann das Ganze eine bestimmte Zeit (zwei Stunden) sich selbst überlassen. Darauf wurden einige ccm abfiltriert und das Filtrat kolorimetrisch oder chemisch geprüft, ob es noch kolloidal gelösten Stoff enthielt oder nicht. Filtriert wurde mit einem Platinkonus von der in Fig. 1 gegebenen Form; der kegelförmige Teil desselben war eng durchlocht, während der cylindrische Ansatz dazu diente, den Konus wie einen Gooch-schen Tiegel durch einen Gummischlauch mit dem Trichter der Saugflasche zu verbinden. Dieser Apparat liess sich nicht bloss sehr rasch und leicht reinigen, sondern bot auch den Vorteil, dass das lästige Reissen der Filter niemals eintrat. Um den Unterdruck beim Filtrieren konstant zu halten, war eine Mariottesche Flasche zwischen der Wasserstrahlluftpumpe und der Saugflasche eingeschaltet. Es wurden die gehärteten Papierfilter der Firma Schleicher & Schüll zu Düren (Blauband Nr. 589 der Preisliste) verwandt, die sich als recht gleichmässig erwiesen. Die Versuche wurden in einem Thermostaten von 25° angestellt, aber es zeigte sich im Laufe der Untersuchung, dass der Temperatureinfluss so gering

Fig. 1.

war, dass er sich bei der erreichten Genauigkeit nicht bemerkbar machte. Die zur Fällung benutzten Salze waren die reinsten des Handels.

Es wurden nun durch solche Filtrierversuche zwei möglichst nahe bei einander liegende Konzentrationen der Salzlösungen bestimmt, derart, dass bei Anwendung der grössern Konzentration nichts vom kolloidal gelösten Stoff durch das Filter ging, wohl aber bei Anwendung der kleinern. Den Unterschied der beiden Konzentrationen auf weniger als 5—10 % des Wertes der grössern zu bringen, gelang mir nicht; die Versuche in dieser Richtung scheiterten daran, dass bei dazwischen liegenden Konzentrationen das Verhalten des Filtrats unregelmässig wurde; einmal enthielt es noch Kolloid, einmal nicht, bei Anwendung des gleichen Salzgehaltes. Um die zufälligen Fehler, wie sie durch Ungleichmässigkeit des Filtrierpapiers u. s. w. entstehen konnten, möglichst zu eliminieren, wurde die Zahl der Filtrierproben, soweit angängig, vermehrt. So wurden die beiden Endkonzentrationen meist je dreimal, mindestens je zweimal bestimmt, nachdem etwa 8—10 Versuche die Grenzen soweit eingeengt hatten. Die in den Tabellen gegebenen Zahlen sind das Mittel aus den beiden Endkonzentrationen, und zwar handelt es sich um die Konzentration nach der Verdünnung durch das Sol.

Herstellung des Arsensulfidsols und einige Eigenschaften desselben.

Die gut bekannte kolloidale Lösung des Arsensulfids wurde zuerst untersucht. Sie wurde in derselben Weise hergestellt, wie das von Linder und Picton[1]) beschriebene Arsensulfidsol δ: man liess eine verdünnte Lösung von arseniger Säure — Mercks reinstes Präparat wurde verwandt — langsam in Schwefelwasserstoffwasser tropfen bei gleichzeitigem Durchleiten des genannten, sorgfältig gereinigten Gases, bis keine arsenige Säure mehr nachweisbar war. Der Überschuss an Schwefelwasserstoff wurde mittels Durchleiten von reinem Wasserstoff entfernt. Da sich stets feine Häutchen von Arsensulfid an der Oberfläche bildeten, wurde das Sol vor der Verwendung filtriert. Es wurde meistens kohlensäurefreies Wasser, sogenanntes Leitfähigkeitswasser, mehrfach auch gewöhnliches destilliertes Wasser benutzt, ohne dass wesentliche Unterschiede sich gezeigt hätten.

Analysiert wurde das Sol in folgender Weise: Es wurde mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag im Goochschen Tiegel abfiltriert, sorgfältig ausgewaschen und bei 80° getrocknet; gewogen wurde er als Arsentrisulfid; da der Schwefelwasserstoff in neutraler Lösung einge-

[1]) Loc. cit

leitet worden war, und der Überschuss desselben sofort entfernt wurde, so war die Anwesenheit von Schwefel nicht zu befürchten.

Soweit die Eigenschaften des Arsensulfidsols nachgeprüft wurden, ergab sich völlige Übereinstimmung mit den frühern Beobachtungen; dies gilt von der Farbe, der Färbekraft, der Polarisation des diffus zerstreuten Lichtes u. s. w.; auch dass sich diese kolloidale Lösung bei Atmosphärendruck bis zur Trockne einkochen lässt, ohne ausgeflockt zu werden, wurde bestätigt.

Nach zwei Richtungen hin wurden die frühern Beobachtungen erweitert. Herr Dr. Böttger machte mich darauf aufmerksam, dass Arsentrisulfid mit Wasser unter Bildung von arseniger Säure und Schwefelwasserstoff reagiert, dass man es offenbar mit der Reaktion:

$$As_2S_3 + 3H_2O \rightleftarrows As_2O_3 + 3H_2S$$

zu tun habe, und dass das Sol voraussichtlich die gleiche Zersetzung zeigen würde. Da bei diesem Gleichgewicht ferner der eine Stoff ein Gas ist, so müsste der Gasraum von nennenswertem Einfluss sein; ist er gross, so müsste eine Verschiebung in dem Sinne erfolgen, dass sich mehr Arsentrisulfid zersetzt. Beides bestätigte sich: schon beim Kochen des Sols trat deutlich der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, und ein grober Versuch zeigte, dass innerhalb dreier Monate in einem offenen Gefäss sich ca. 12 % des Arsentrisulfids zersetzt hatten, gegen ca. 9 % im verschlossenen. Diese Beobachtungen veranlassten mich, zunächst nur frisch hergestellte Lösungen zu den Messungen zu verwenden.

Ferner wurde zufälligerweise bemerkt, dass, wenn man Kupferoxyd oder auch nur schwach oxydierte Kupferbleche in das Arsensulfidsol legt, die gelbe Farbe desselben im Laufe einiger Tage in ein tiefes Weinrot übergeht; die übrigen Eigenschaften sind wenig verändert: ein durchgesandter Lichtstrahl zeigt deutlich seine Bahn, und Salze bewirken Ausflockung; allerdings sind die Flocken nicht hellgelb, sondern braunrot gefärbt, und es lässt sich in ihnen Kupfer nachweisen. Wahrscheinlich handelt es sich darum, dass Kupferoxyd mit dem sich aus dem Arsensulfid bildenden Schwefelwasserstoff so reagiert, dass Kupfersulfid, bezw. Kupfersulfür und Wasser entstehen; etwas von dem neu gebildeten Sulfid geht kolloidal in Lösung. Das Kupferblech bedeckt sich stets bei längerer Berührung mit dem Arsensulfid mit einer schwarzen Schicht von Kupfersulfid. Das in dieser Weise erhaltene Sol, das beide Sulfide enthält, scheidet im Laufe mehrerer Monate nur wenige Flocken ab.

Ähnliche qualitative Versuche wurden mit andern Metallen, bezw. Metalloxyden angestellt, ohne dass das gleiche Ergebnis erzielt wurde: die edlern wurden zwar mit einer Sulfidschicht überzogen, ohne kol-

loidal in Lösung zu gehen; während bei den unedlern das Arsensulfidsol bisweilen seine Farbe änderte, dann aber auch bald ausflockte, weil eben zuviel von dem fällend wirkenden Metallion in der Lösung entstand. Ein ähnliches haltbares Doppelsol von schwarzer Farbe wurde aber erhalten, wenn man eine verdünnte Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure langsam zum Arsensulfidsol fliessen liess. Näher wurden diese Verhältnisse nicht untersucht. Es ist aber wohl kaum zweifelhaft, dass bei richtiger Wahl der Versuchsbedingungen von vielen Metallen solche Sole hergestellt werden können, die neben dem Arsensulfid das Metallsulfid enthalten.

Messungen am Arsensulfidsol.

Was nun die Messungen am Arsensulfidsol anbetrifft, so wurden sie nach der oben gegebenen Beschreibung ausgeführt; zur Prüfung des Filtrats diente ein Kolorimeterröhrchen von 10 cm Länge von der Form, wie sie Fig. 2 zeigt; innen und aussen war es matt geätzt; es befand sich in einem innen geschwärzten Holzkästchen, in das zwei solcher Rohre dicht nebeneinander hineingesteckt werden konnten. Das eine wurde mit dem Filtrat gefüllt, während das andere zum Vergleich reines Wasser enthielt (bezw. bei gefärbten Lösungen, wie denen des Uranylnitrats, die betreffende Lösung in der gleichen Konzentration). Ein nicht zu hell beleuchtetes weisses Blatt Papier diente als Hintergrund, auf den man durch die Rohre blickte. Die starke Färbekraft des kolloidal gelösten Arsensulfids (1 g As_2S_3 in 100000 g H_2O färben in einer Schicht von 10 cm Länge noch deutlich gelb) wies entschieden auf diese Methode hin.

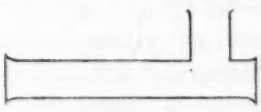


Fig. 2.

Die mit ihr gewonnenen Zahlen sind in der Tabelle 2 vereinigt; es sei zu diesen Messungsergebnissen noch Folgendes erwähnt: die Sole wurden nicht durch Verdünnen auf einen gleichen Gehalt gebracht, sondern für jede neu hergestellte Lösung wurde der Fällungswert eines bestimmten Salzes (hier Baryumchlorid) gemessen; die andern Zahlen wurden dann alle auf die Fällungswerte umgerechnet, die bei einem Sol vom Gehalt 15·57 Millimol As_2S_3 im Liter beobachtet worden wären. Es geschah dies auf Grund der nach jeder Richtung hin wahrscheinlichen Voraussetzung, dass die Abhängigkeit der Fällungswerte vom Gehalt des Sols an Arsensulfid für jedes Salz dem gleichen Gesetz gehorcht. Dann müssen notwendig die Fällungswerte je eines Salzes bei Solen von verschiedenem Gehalt gemessen einander proportional sein; dass die Annahme dieser Proportionalität statthaft ist, dafür seien in der folgenden Tabelle einige Belege angeführt.

Tabelle 1.

Salz	Fällungswert für ein Sol vom Gehalt 14·71 Millimol As_2S_3 im Liter	Fällungswert für ein Sol vom Gehalt 19·15 Millimol As_2S_3 im Liter	Quotient
$BaCl_2$	0·964	1·05	1·09
$BeCl_2$	0·936	0·991	1·06
$Ca(NO_3)_2$	0·945	0·955	1·01
	6·411 Millimol As_2S_3 im Liter	15·41 Millimol As_2S_3 im Liter	
$BaCl_2$	0·858	0·909	1·06
KCl	61·5	75·1	1·22

Die Quotienten je zweier Fällungswerte stimmen bei je zwei Lösungen verschiedenen Gehalts dem bei den Messungen erreichten Genauigkeitsgrad entsprechend überein. Dieser ist für alle Zahlen nicht der gleiche; bei den Salzen einwertiger Metalle gelangen die Einengungen der Grenzkonzentrationen bis auf etwa 10 %, bei den schwach wirkenden Phosphaten, Acetaten u. s. w. sogar nur auf 12—15 %, während bei den zwei- und dreiwertigen Kationen eine Annäherung bis auf 3 bis 6 % möglich war.

Tabelle 2.

Salze	Konzentration in Millimol pro Liter	Salze	Konzentration in Millimol pro Liter
$LiCl$	81·5	$SrCl_2$	0·886
$\frac{Li_2SO_4}{2}$	99·8	$Sr(NO_3)_2$	0·935
$NaCl$	71·2	$BaCl_2$	0·964
KCl	69·1	$Ba(NO_3)_2$	0·959
KJ	67·0	$ZnCl_2$	0·956
KNO_3	69·8	$ZnSO_4$	1·13
$\frac{K_2SO_4}{2}$	91·5	$UO_2(NO_3)_2$	0·895
$\frac{K_3PO_4}{3}$	384	$AlCl_3$	0·130
NH_4Cl	59·1	$Al(NO_3)_3$	0·137
NH_4NO_3	61·1	$\frac{Ce_2(SO_4)_3}{2}$	0·133
HCl	42·9	$Th(NO_3)_4$	0·131
$\frac{H_2SO_4}{2}$	42·0	$KCHO_2$	120
$BeCl_2$	0·936	KCH_3CO_2	150
$BeSO_4$	1·13	$\frac{K_3C_6H_5O_7}{3}$	> 240
$MgCl_2$	1·00	$NH_4CH_3CO_2$	130
$MgSO_4$	1·13	$C_6H_5NH_2.HCl$	3·51
$CaCl_2$	0·905	$\frac{(C_7H_7NH_3)_2.H_2SO_4}{2}$	1·63
$Ca(NO_3)_2$	0·945		

Wie man aus den Zahlen erkennt, ist zunächst die Wertigkeit des Kations von Bedeutung; Salze mit gleichwertigem Kation wirken in

äquivalenten Mengen annähernd gleich stark, was besonders bei den zwei- und dreiwertigen deutlich ist; bei den einwertigen liegen die Fällungswerte weiter auseinander, die Säuren wirken beträchtlich stärker, Salze organischer Säuren schwächer; die Salze organischer Basen dagegen haben sehr kleine Fällungswerte, die völlig aus der Reihe der andern herausfallen.

Alkalien konnten nicht untersucht werden, da Lösungen die Hydroxylion enthalten, mit dem Arsensulfid unter Bildung arsenigsaurer, bezw. thioarsenigsaurer Salze und der Zwischenglieder beider reagieren. Auch die Salze, die schwerlösliche Sulfide geben, wirken chemisch auf das Arsensulfid ein, wie bereits Schulze[1]) beobachtet hat; man erhält keine reingelben Flocken, sondern mehr oder minder braun gefärbte, in denen sich die betreffenden Metalle nachweisen lassen. Diese Salze reihen sich nicht ihrer Wertigkeit gemäss ein, sondern fällen, wie man aus den Messungen von Linder und Picton[2]) ersehen kann, beträchtlich stärker. Dies wurde durch einige qualitative Versuche bestätigt.

Ohne vorläufig auf diese Beziehungen und auf das abweichende Verhalten der Salze organischer Basen einzugehen, soll im folgenden erörtert werden, welche Schlüsse man aus den andern Fällungswerten wohl ziehen kann.

Kein Einfluss der Hydrolyse.

Von einem Einfluss der Hydrolyse, wie er erwartet war, ist schlechterdings nichts zu bemerken; es hätten dann unbedingt Salze des Berylliums und des Uranyls, bei denen nach den Messungen von Dittrich[3]), Ley[4]), Bruner[5]) u. a. die hydrolytische Spaltung beträchtlich ist, ein anderes Verhalten zeigen müssen, wie etwa die Salze des Baryums. Ebenso ausgeprägt und scharf, wie in den frühern Angaben, tritt die Wertigkeit des Kations als massgebend hervor.

Zusammenhang mit elektrischen Erscheinungen möglich.

Aus dieser Tatsache wird man zunächst einen Zusammenhang mit elektrischen Erscheinungen vermuten können, auf den noch eine Reihe anderer Beobachtungen hinweisen. Erstens wirken, wie zuerst Barus[6]) und Bodländer[7]) betont haben, nur Elektrolyte ausflockend; ich fand, dass Methyl-, Äthylalkohol, Formaldehyd, Äther, Aceton, Zucker, Harn-

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.
[3]) Diese Zeitschr. **29**, 449 (1899).
[4]) Diese Zeitschr. **30**, 199 (1899).
[5]) Diese Zeitschr. **32**, 132 (1900).
[6]) Americ. Journ. of Science **37**, 122.
[7]) Nachrichten der königl. Gesellsch. der Wissensch. Göttingen 1893, 267.

stoff, Phenol im grossen Überschuss, selbst bei tagelanger Einwirkung keinen Einfluss auf die Beständigkeit des Arsensulfidsols ausübten; es blieb auch unverändert beim Schütteln mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. a.

Ferner lassen die Messungen von Schulze, vor allem aber die von Linder und Picton, Hardy, Lottermoser und von Meyer[1]) mit Sicherheit erkennen, dass bei Salzen mit gleichem Kation die Stärke der fällenden Wirkung mit dem Dissociationsgrad parallel geht. Um hierfür nur ein Beispiel anzuführen, gebe ich die in der folgenden Tabelle die von Hardy[2]) an einer Mastixlösung gefundenen Fällungswerte für Säuren an, neben den spezifischen Leitfähigkeiten bei den betreffenden Konzentrationen.

Tabelle 3.

Säure	Konzentration in g-Äquiv. pro Liter	Spez. Leitfähigkeit der fällenden Lös. $\times 10^{13}$ bei 18°
HCl	0·004	14·5
HNO_3	0·004	14·3
H_2SO_4	0·004	13·2
H_3PO_4	0·015	13·9
HCH_3CO_2	0·7	12·6
$H_2C_2O_4$	0·009	14·4

Auch die schwache Wirkung der Phosphate, Arseniate, (wohl auch die der Salze organischer Säure) erklärt sich dann aus dem geringern Dissociationsgrade. Es spricht also jedenfalls viel dafür, dass man es mit einem Ioneneinfluss zu tun hat.

Elektrische Eigenschaften der Sole; Konvektion.

Nun fragt sich weiter, wie verhalten sich die Sole bei elektrischen Einwirkungen? Während Wechselströme keine Veränderung hervorrufen, tritt beim Durchgang eines noch so geringen Gleichstroms die sogenannte Konvektion ein, d. h. die Kolloidteilchen wandern zu einer der Elektroden und werden dort ausgeflockt. Nach den Angaben von Quincke[3]), Linder und Picton[4]), Coehn[5]) und Spring[6]) bewegen sich die meisten Stoffe in der Richtung der Anode, nur bei den Solen von Ferrihydroxyd, Hämoglobin und einigen organischen Farbstoffen

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **56**, 241.
[2]) Diese Zeitschr. **33**, 395 (1900).
[3]) Pogg. Ann. **113**, 573.
[4]) Journ. Chem. Soc. (London) **71**, 568.
[5]) Wied. Ann. **64**, 217. — Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 63.
[6]) Loc. cit.

(Magdalarot, Hofmanns Violett u. a.) zeigt sich der entgegengesetzte Wanderungssinn.

Diese Erscheinungen lassen sich nicht bloss bei den kolloidalen Lösungen beobachten, sondern in gleicher Weise bei Suspensionen sichtbarer Teilchen, und bei den letztern wird nach Helmholtzs[1]) und Quinckes Vorgang zur Erklärung angenommen, dass an der Grenzfläche „Teilchen, Flüssigkeit" eine Potentialdifferenz, eine elektrische Doppelschicht vorhanden ist. Die Anziehungskräfte, die durch das Potentialgefälle in der Flüssigkeit entstehen, können eine absolute Bewegung des Teilchens nicht hervorrufen, da ja positive und negative Elektrizität in gleicher Menge in dem System „suspendiertes Körperchen, geladene Flüssigkeit" vorhanden ist; wohl aber wird eine relative Verschiebung der Flüssigkeit gegen das Teilchen zu erwarten sein, und diese führt, da Wasser kein vollständiger Isolator ist, zum selben Ergebnis, einem Wandern des suspendierten Stoffes. Woher die Doppelschicht ihren Ursprung hat, und ob dies die einzig mögliche Erklärung der Konvektion ist, soll an einer spätern Stelle besprochen werden.

Sole als zweiphasige Gebilde von grosser Oberflächenentwicklung.

Wenn man diese Erklärungsweise nun auch auf Sole anwendet, so muss man damit gleichzeitig bestimmte Annahmen über ihre Natur machen; als eine besondere Art von Lösung, ein einphasiges System also, darf man sie nicht betrachten, sondern muss sie als ausserordentlich feine Suspensionen auffassen, als zweiphasige Gebilde von sehr grosser Oberflächenentwicklung[2]). In der Tat spricht viel für die letztere Anschauungsweise: Wenn ein kolloidal gelöster Stoff keine bestimmte Löslichkeit zeigt, wenn zu seiner Entfernung aus dem Lösungsmittel keine nennenswerte Arbeit erforderlich ist, wenn dementsprechend die Diffusion, die Änderung des Dampfdrucks, des Siede- und Gefrierpunkts u.s.w. gering ist, so sind das lauter Eigenschaften, wie sie auch ein suspendierter Stoff aufweisen würde. Auch die Ausflockung durch Salze ist, abgesehen von der schon erwähnten Konvektion, beiden, Suspension wie kolloidaler Lösung, gemein; vor allem spricht auch das optische Verhalten vieler Sole für die Annahme sehr kleiner Teilchen: sie zeigen nämlich meistens das Tyndallsche Phänomen, d. h. das Licht,

[1]) Wied. Ann. **7**, 337.

[2]) Es entspricht diese Anschauung der Auffassung Ostwalds (Lehrbuch der allgem. Chem. **1**, 527), Paternòs (Diese Zeitschr. **4**, 457. 1889), van Bemmelens (Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 233, **18**, 14; **23**, 321); Bredigs (Anorganische Fermente) u. a.

das in die Lösung tritt, wird diffus zerstreut und erweist sich als vollständig polarisiert, wenn man in einer Richtung durch das analysierende Nicol sieht, die zur Richtung der einfallenden Lichtstrahlen senkrecht steht. Diese Erscheinung findet nach den Untersuchungen von Stokes[1]), Strutt[2]) (Lord Rayleigh) und Lommel[3]) ihre Erklärung, wenn man annimmt, dass das Licht auf Teilchen trifft, die von gleicher Grössenordnung sind wie seine Wellenlänge. Diese Erscheinung ist ein besonders empfindliches Kennzeichen einer nicht völligen Homogenität.

Aus allen diesen Gründen sollen im folgenden die Sole als zweiphasige Gebilde von grosser Oberflächenentwicklung betrachtet werden, und zwar soll an der Grenzfläche beider Phasen das Bestehen einer elektrischen Doppelschicht angenommen werden. Ein solches System ist im allgemeinen nicht als im Gleichgewicht befindlich anzusehen, sondern hat das Bestreben, den stabilen Zustand der kleinsten Oberfläche anzunehmen. Es äussert sich dies darin, dass praktisch alle Sole, selbst bei sorgfältigster Herstellung und Aufbewahrung im Laufe der Zeit Flocken absetzen, ein Zeichen, dass der Prozess der Oberflächenverkleinerung, wenn auch langsam, vor sich geht. Der langsame Verlauf dieses Vorgangs, die Beständigkeit der Sole also, ist aber ein Punkt, welcher der Erklärung wohl bedarf; denn man sollte erwarten, dass ein solches zweiphasiges Gebilde von grosser Oberflächenentwicklung sehr unbeständig wäre, sich etwa wie ein Schaum verhielte.

Hardys Erklärung der Flockung durch Elektrolyte.

Diese auffallende Beständigkeit und damit zusammenhängend die Aufhebung derselben, d. h. die Ausfällung, haben sowohl Hardy[4]) wie Bredig[5]) auf Grund der eben erörterten Anschauungsweise zu erklären versucht. Hardy nimmt an, dass die elektrische Ladung der Kolloidteilchen in irgend einer nicht näher definierten Weise die Beständigkeit der Sole bedingt; die kolloidale Lösung wird dann bei Zusatz eines Elektrolyten durch die entgegengesetzte Ladung des Kations, bezw. Anions „isoelektrisch", d. h. erreicht einen Punkt, in dem der die Beständigkeit bedingende Einfluss der Ladung verschwindet, und beginnt dann auszuflocken. Da nun die meisten Stoffe sich negativ gegen Wasser laden, eine anodische Konvektion zeigen, so erklärt sich daraus die starke Wirkung der Kationen bei der Fällung. Hardy[4]) zieht nun die interessante Folgerung, dass das Sol eines Stoffes, der sich positiv

[1]) Phil. Trans. 1852, 463. [2]) Phil. Mag. 41, 107, 274, 447.
[3]) Pogg. Ann. 131, 105. [4]) Loc. cit. [5]) Loc. cit.

gegen Wasser ladet, eine kathodische Konvektion zeigt, in der entsprechenden Weise durch die Anionen beeinflusst wird, und bestätigt diesen Schluss durch einige Versuche am Sol des Ferrihydroxyds. Den Einfluss der Wertigkeit bringt er durch eine Exponentialfunktion zum Ausdruck. Whetham[1]) hatte schon früher die Ansicht ausgesprochen, dass die Wirkung der Wertigkeit des entgegengesetzt geladenen Ions von der Wahrscheinlichkeit abhänge, mit der ein geladenes Kolloidteilchen mit elektrischen Ladungen in der Lösung zusammenträfe.

Trotz des erwähnten augenscheinlichen Erfolges der Hardyschen Theorie ist der Gedanke, der ihr, wenn auch nicht so offen wie bei Whetham[1]) zu Grunde liegt, nicht stichhaltig. Nach allen bisherigen Erfahrungen muss man die Lösung eines Elektrolyten bis in ihre kleinsten Teile als elektrisch neutral ansehen, es ist stets gleichviel positive und negative Elektrizität vorhanden, und eine Wirkung der Ladungen kann erst eintreten, falls eine Trennung der Ionen, wenn auch nur in unwägbarer Menge stattgefunden hat. Diese Anschauungsweise ist nicht zu umgehen, wenn man die Folgerungen über das elektromotorische Verhalten der Ionen u. s. w. ziehen will.

Bredigs Erklärung der Beständigkeit der Sole und ihrer Fällung durch Elektrolyte.

Weit deutlicher als von Hardy ist von Bredig[2]) der Zusammenhang zwischen der Beständigkeit der Sole und der elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche beider Phasen erklärt worden. Nach den Untersuchungen von Lippmann[3]), Ostwald[4]) u. a. ist ja die Oberflächenspannung zweier Medien gegen einander eine Funktion ihrer Potentialdifferenz, und zwar wirkt jede Potentialdifferenz in dem Sinne, dass sie die Oberflächenspannung verkleinert; diese erreicht also ein Maximum, wenn die Potentialdifferenz Null wird. In einem Sol würde also die elektrische Doppelschicht zur Folge haben, dass die Oberflächenspannung der beiden Phasen gegeneinander einen kleinern Wert hat, dass also auch das Bestreben, eine möglichst kleine Oberfläche zu bilden, verringert ist. Hieraus erklärt sich die Beständigkeit der Sole. Die Ausflockung ist dann nichts anderes, als dass der die Stabilität bedingende Potentialsprung verkleinert wird; dadurch wird die Oberflächenspannung vergrössert, und dies hat einen mehr oder minder

[1]) Phil. Mag. **48**, 474.
[2]) Loc. cit.
[3]) Ann. Chim. Phys. **5**, 494.
[4]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, 922. 926.

schnellen Verlauf der Oberflächenverkleinerung zur Folge. Diese Anschauung bringt die elektrischen Eigenschaften eines Sols mit seiner Beständigkeit und dadurch mit den Ausflockungserscheinungen in einen klaren Zusammenhang, und es soll deshalb angenommen werden, dass es sich bei der Fällung um die eben beschriebenen Vorgänge handelt.

Über den Einfluss der Elektrolyte äussert sich Bredig[1]) wie folgt: „Wie überhaupt die elektrische Potentialdifferenz zweier angrenzenden Medien durch Ionenzusatz beeinflusst werden kann unter Änderung der Oberflächenspannung, darüber können wir uns nach einem zuerst von Nernst[2]) ausgesprochenen Prinzip eine Vorstellung machen: Nach diesem besitzt jedes Ion einen spezifischen Teilungskoeffizienten zwischen zwei Phasen, wie jede andere Molekülgattung. Wenn diese Koeffizienten für die beiden Ionen eines Elektrolyten verschieden sind, so muss die Potentialdifferenz und damit auch die Oberflächenspannung der beiden Medien gegeneinander beeinflusst werden, indem z. B. die Phase, in der das Kation löslicher ist als das Anion, infolge des Überschusses an Kation eine positive Ladung erhält. So würde in dieser Phase also eine eventuelle, schon vorhandene positive Ladung vergrössert, eine negative vermindert werden, und damit parallel auch die Oberflächenspannung der beiden Phasen gegeneinander ab- oder zunehmen müssen."

Folgerung aus der Bredigschen Erklärungsweise.

Um den Einfluss der Wertigkeit des Kations, bezw. Anions zu erklären, der aus dieser Überlegung nicht folgt, nimmt Bredig, wie schon oben erwähnt wurde, einen Zusammenhang mit der Hydrolyse an. Dieser ist nun, wie gesagt, nicht nachweisbar, und auch eine weitere Folgerung aus der eben beschriebenen Auffassungsweise wird von der Erfahrung nicht bestätigt. Man müsste nämlich, falls die durch die Verschiedenheit der Teilungskoeffizienten entstehende Potentialdifferenz tatsächlich massgebend für den Fällungsvorgang wäre, schliessen, dass irgend ein Elektrolyt in jeder beliebigen Konzentration (sofern sie nur im Bereich derjenigen Konzentrationen liegt, bei denen der Elektrolyt vollständig dissociiert ist) in gleicher Weise auf die Flockung einwirken müsste; denn es ergibt sich, worauf mich Herr Dr. Luther aufmerksam machte, aus thermodynamischen Überlegungen, dass die genannte Potentialdifferenz von der Konzentration unabhängig ist.

Die betreffende, zuerst von Luther[3]) angestellte Betrachtung führt

[1]) Anorganische Fermente S. 16.

[2]) Diese Zeitschr. **9**, 137 (1892); **13**, 531 (1894). [3]) Diese Zeitschr. **19**, 529 (1896).

zu folgenden Formeln für die Potentialdifferenz $\pi_A - \pi_B$ und für das Verhältnis der Ionenkonzentrationen $\frac{C_A}{C_B}$ beim Verteilungsgleichgewicht eines Elektrolyten zwischen zwei Lösungsmitteln A und B:

$$\pi_A - \pi_B = \frac{(F'_B - F'_A) - (F''_B - F''_A)}{(n' + n'')E}$$

$$\frac{C_A}{C_B} = e^{\frac{n'(F'_B - F'_A) + n''(F''_B - F''_A)}{(n' + n'')RT}}$$

Hier sind F'_A, F'_B und F''_A, F''_B die freien Energien je eines Mols des Kations und des Anions von der räumlichen Konzentration 1 in je den beiden Phasen, wenn diese das Potential Null haben; n', n'' sind die Wertigkeiten des Kations und des Anions, E ist die Elektrizitätsmenge von 96540 Coulombs, R ist die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Wie man sieht, ist $\pi_A - \pi_B$ der Potentialsprung an der Grenzfläche zweier Medien beim Verteilungsgleichgewicht von den absoluten Konzentrationen des Elektrolyten unabhängig; er müsste für jedes Konzentrationsverhältnis in gleicher Grösse auftreten, also in gleichem Masse die elektrische Doppelschicht an der Grenzfläche „Kolloidteilchen, Flüssigkeit" verkleinern, bezw. vergrössern; d. h. jeder Elektrolyt müsste unabhängig von seiner Konzentration auf das Sol fällend wirken, nur von Elektrolyt zu Elektrolyt wäre der Einfluss ein anderer.

Die Folgerung bestätigt sich nicht.

Dem ist nun nicht so; rein qualitative Versuche lassen schon erkennen, dass es Konzentrationen gibt, die fast augenblicklich flocken, andere kleinere, die es in kürzerer oder längerer Zeit tun, ja es finden sich ohne Schwierigkeit auch solche, die praktisch gar nicht fällen, d. h. es tritt nur die langsame Flockenbildung ein, die, wie oben erwähnt, als von selbst vor sich gehend angenommen werden muss. Es wurden Versuche gemacht, den Verlauf der Flockung bei Salzzusatz von verschiedener Konzentration zu verfolgen, aber ohne quantitativen Erfolg; abgesehen davon, dass keine taugliche Methode gefunden wurde, zeigten viele qualitative Experimente, dass der zeitliche Verlauf kein ganz einfacher war; wurde eine geringere Menge eines Salzes zugesetzt, als wie zur Fällung innerhalb einiger Stunden nötig war (hatte man z. B. Konzentrationen von 4—40 Millimol KCl im Liter, statt 69·1, wie dies zur völligen Fällung innerhalb zweier Stunden erforderlich ist), so setzte sich die grösste Menge des Arsensulfids innerhalb einiger Wochen, bezw. Monate in Flocken ab, aber die Flüssigkeit blieb über den

Flocken noch lange gelb gefärbt, enthielt also Arsensulfid, das kolloidal gelöst war; denn es ging durch jedes Filter und wurde erst durch weitern Salzzusatz gefällt. Aber dass der Zusatz einer konzentriertern Lösung stets schneller den grössten Teil des Arsensulfids ausflockte als der einer verdünntern, war immer deutlich zu erkennen. Es ergibt sich jedenfalls aus diesem allen, dass die Potentialdifferenz, die durch die Verschiedenheit der Teilungskoeffizienten der Ionen auftritt, nicht ausschlaggebend sein kann.

Nachweis, dass es sich um nicht umkehrbare Vorgänge handelt.

Hatte die bisherige Untersuchung die experimentellen Angaben früherer Beobachter durchaus bestätigt, so hatten sich die theoretischen Annahmen nicht als stichhaltig erwiesen. Es gelang mir nun, einige bei der Fällung massgebende Erscheinungen aufzufinden, auf Grund derer zwar noch keine vollständige Theorie der Flockung möglich ist (dazu fehlt vor allem, wie man sehen wird, die Kenntnis einiger Gebiete verwandter Art), die aber jedenfalls deutlich hinweisen, in welcher Richtung man eine Erklärung der Flockungsvorgänge erwarten darf.

Gerade Einzelheiten im Verlauf des oben beschriebenen Flockungsvorganges, so die zufällige (schon von andern gemachte) Beobachtung, dass die Schnelligkeit, mit der die Salzlösung zum Sol zugesetzt wird u. s. w., von grossem Einfluss auf die Fällungswerte seien, führte zu der Vermutung, dass es sich hier gar nicht um statische Verhältnisse handle, sondern um zeitliche Vorgänge. Man durfte ja nach den Untersuchungen von Nernst[1]), bei der Diffusion der Ionen z. B., das Entstehen von nennenswerten Potentialdifferenzen erwarten, wodurch also ebenfalls die Oberflächenverkleinerung, d. h. die Ausfällung bewirkt werden konnte. Es wurde deshalb eine Reihe von Versuchen zur Prüfung dieser Frage angestellt.

Als erstes Experiment sei folgendes erwähnt: Es wurde von einer Baryumchloridlösung vom Gehalt 9·55 Millimol $BaCl_2$ im Liter, die nach den früher beschriebenen Versuchsbedingungen gerade in zwei Stunden ein Arsensulfidsol vom Gehalte 5·752 Millimol As_2S_3 im Liter gefällt hatte, die gleiche Menge (2 ccm) tropfenweise in je 18 Stunden, 27 und 45 Tagen zu den gleichen Mengen des Sols (20 ccm) zugesetzt; nach Zusatz jedes Tropfens wurde einmal umgeschüttelt. Je zwei Stunden nach den genannten Zeiten wurde eine Filtrierprobe angestellt, und es ergab sich, dass alle drei Lösungen noch stark getrübt

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 617 (1888) u. **4**, 129 (1889).

waren, und zwar um so stärker, je langsamer der Zusatz der Salzlösung erfolgt war. Um völlig auszufällen, wurde dann zum Rest der ersten Lösung auf einmal 1·5 ccm derselben Baryumchloridlösung zugegeben, wodurch nach zwei Stunden Klärung eintrat; ebenso war der Rest der zweiten nach Zusatz von 1 ccm, bezw. der der dritten, nachdem von 2 ccm nach drei Tagen, bezw. zwei Stunden völlig ausgeflockt. Es war also beinahe ebensoviel Salz noch nötig, als wenn man vorher gar keinen langsamen Zusatz gemacht hätte.

Diese Versuche lassen sich nicht deuten, wenn man annimmt, dass es auf das Verteilungsgleichgewicht der Ionen oder überhaupt auf Gleichgewichtsverhältnisse ankommt; denn diese hängen bloss von der Konzentration ab, und letztere ist nach raschem Zusatz ebenso gross wie nach langsamem (wenn man davon absieht, dass die bei langsamem Zusatz allmählich entstehenden Flocken eine äusserst kleine Menge adsorbieren). Dagegen würde ein zeitlicher Vorgang, etwa die Diffusion, eine wesentliche Veränderung erfahren, je nachdem man rasch oder tropfenweise zusetzt: im ersten Falle erzeugt man einen grossen Konzentrationsunterschied, der eine entschiedene Diffusion hervorruft; im zweiten Falle hält man die Konzentrationsunterschiede praktisch so klein, dass nur unbedeutende Diffusionsvorgänge stattfinden können. Völlig zu verwirklichen ist der letzte Fall ja nicht, da an der Einflussstelle vorübergehend stets beträchtliche Konzentrationsunterschiede auftreten werden.

Als zweite Folgerung wurde geprüft, ob kleine Salzzusätze, die also praktisch keine Diffusion hervorrufen, auch im Laufe einer längern Zeit keine deutliche Wirkung auf das Sol ausüben. Zu diesem Zwecke wurden je 100 ccm einer Arsensulfidlösung in Kölbchen von Jenenser Glas sorgfältig verschlossen, nachdem ihnen je 10 ccm reinen Wassers, bezw. Kaliumchloridlösung verschiedener Konzentration zugesetzt worden waren. Nach 340 Tagen zeigten alle drei dieselbe rotgelbe Farbe, wie sie frisch hergestellte Lösungen zeigen, und es hatten sich bloss ein feines Häutchen und einige Flocken von Arsensulfid abgeschieden. Sie wurden alle drei filtriert und ihr Gehalt von neuem bestimmt; die Resultate sind in der folgenden Tabelle vereinigt:

Tabelle 4.

KCl-Konz. →	$\frac{1}{\infty}$ KCl im Liter	1·219 Millimol im l	2·438 Millimol im l
Gehalt an As_2S_3:	11·272 Millimol im l	11·272 Millimol im l	11·272 Millimol im l
nach 340 Tagen	9·570 Millimol im l	9·603 Millimol im l	9·453 Millimol im l

Wie man sieht, hat der Zusatz von 1·219 Millimol *KCl* im Liter praktisch keinen Unterschied gemacht, ein solcher von 2·438 Millimol *KCl* im Liter einen äusserst geringen. Allerdings verlieren die Zahlen dadurch etwas an Wert, dass die Abnahme des Gehalts an Arsensulfid zum allerkleinsten Teil der Flockung zuzuschreiben ist, zum grössten der Zersetzung in arsenige Säure und Schwefelwasserstoff. Eine gewisse Bedeutung glaube ich ihnen doch zuschreiben zu können, umsomehr, da eine Lösung, die unter denselben Bedingungen 3·9 Millimol *KCl* im Liter enthielt, in der gleichen Zeit so gut wie ganz ausgeflockt war; die über den Flocken befindliche Flüssigkeit hatte einen schwach gelben Farbenton, barg also nur noch unwägbare Mengen von Arsensulfid.

Die von Bodländer[1]) beobachtete Tatsache, dass der beschleunigende Einfluss der Salze auf die Absetzungsgeschwindigkeit einer Kaolinsuspension unterhalb einer gewissen Konzentrationsgrenze verschwindet, wird sich wohl unter bestimmten Voraussetzungen ebenfalls auf Grund der letzten Versuche erklären lassen. Es würde dies aber zu weit führen.

Schliesslich wurde noch eine letzte Folgerung aus der Annahme, dass zeitliche Vorgänge für die Fällung massgebend sind, gezogen und geprüft: Wenn bei der langsamen Mischung eines Sols mit einer Salzlösung eine nur geringe Fällungswirkung eintritt, so bedeutet dies: die Ionendiffusion ist zu schwach, um die Potentialdifferenz an der Grenzfläche beider Medien nennenswert zu verkleinern. Um die Vergrösserung der Oberflächenspannung zu erreichen, welche die Fällung unter gegebenen Bedingungen bewirkt, bedarf es dann praktisch der gleichen Salzkonzentrationen, wie man sie zur Ausflockung einer reinen kolloidalen Lösung braucht.

Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt: Zu einem Liter eines Arsensulfidsols vom Gehalt 16·12 Millimol As_2S_3 im Liter wurde langsam ein Liter einer Kaliumchloridlösung, die 8·656 Millimol *KCl* im Liter enthielt, zugesetzt. Für diese (beiläufig völlig ungetrübte Lösung) wurde der Fällungswert für Baryumchloridlösung zu 0·885 Millimol $BaCl_2$ im Liter bestimmt. Der Gehalt dieses Arsensulfidsols war, wenn man das Verdünnen durch die Kaliumchlorid- und die fällende Baryumchloridlösung in der oben angegebenen Weise in Rechnung zieht, 7·328 Millimol As_2S_3 im Liter. Aus der folgenden Tabelle, die die Abhängigkeit der Fällungswerte vom Gehalt des Sols angibt,

[1]) Loc. cit.

würde sich durch Interpolation ein Fällungswert von etwa 0·88 Millimol $BaCl_2$ im Liter ergeben.

Tabelle 5.

Gehalt des As_2S_3-Sols in Millimol pro Liter	Konzentration der $BaCl_2$-Lösung in Millimol pro Liter
5·217	0·868
6·411	0·858
14·71	0·964
15·41	0·909
15·57	0·964
19·15	1·05

Es hat in der Tat der geringe Salzzusatz auf den Fällungswert keinen Einfluss ausgeübt.

Beiläufig sei noch erwähnt, dass manche merkwürdige Beobachtung von Linder und Picton[1]), z. B. die Erscheinung, dass, wenn man erst etwas von der Lösung eines Salzes mit einwertigem Kation zum Sole gibt, man dennoch zur völligen Fällung ebensoviel, ja mehr von der Lösung eines Salzes mit zweiwertigem Kation braucht, als wenn der erste Zusatz gar nicht erfolgt wäre, auf die gleiche Ursache sich zurückführen lässt, nämlich, dass man es mit zeitlichen Vorgängen zu tun hat.

Die Ionendiffusion an der Grenzfläche zweier Phasen, an der eine elektrische Doppelschicht besteht.

In den vorangehenden Auseinandersetzungen ist der Einfachheit halber gleich ein bestimmter zeitlicher Vorgang, die Ionendiffusion, eingeführt worden; streng genommen ergibt sich aus den Beobachtungen bloss, dass es sich überhaupt um nicht umkehrbare Prozesse, um zeitliche Vorgänge handelt. Da aber ein Zusammenhang mit elektrischen Erscheinungen in erster Linie erwartet wurde, so war die Ionendiffusion das nächstliegendste. Es ist schon oben erwähnt worden, dass von Nernst[2]) zuerst abgeleitet wurde, wie durch diese Potentialdifferenzen entstehen können; für den Fall der Diffusion an der Grenzfläche zweier Lösungen von verschiedener Konzentration gelangte er auf Grund thermodynamischer Überlegungen mit Hilfe der Gesetze von Hittorf und Kohlrausch über die Wanderungsgeschwindigkeiten und der van't Hoffschen Gesetze für den osmotischen Druck zu der Formel:

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.

$$\pi = \frac{\frac{u}{n'} - \frac{v}{n''}}{u + v} RT \ln \frac{C_1}{C_2};$$

hier sind u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten des Kations und des Anions, n', n'' sind ihre Wertigkeiten, C_1, C_2 sind die in Äquivalenten ausgedrückten Ionenkonzentrationen in beiden Lösungen, und zwar ist $C_1 > C_2$, π ist die Potentialdifferenz.

Der erste Gedanke war nun, dass eine Verallgemeinerung dieses Falles, die Ionendiffusion in einem zweiphasigen System, an dessen Grenzfläche eine elektrische Doppelschicht vorhanden ist, zu einem Ergebnis führen könnte, dass die Erklärung der bei der Fällung beobachteten Erscheinungen gestatten würde. Denn nach der früher erwähnten Auffassung der Sole als zweiphasige Gebilde von grosser Oberflächenentwicklung, musste bei Zusatz eines Salzes eine derartige Ionendiffusion erwartet werden. Wenn auch eine strengere Untersuchung dieses ziemlich verwickelten Falles nicht durchgeführt wurde, so zeigte doch schon eine angenäherte Betrachtung, dass eine elektrische Doppelschicht auf die Ionendiffusion entweder gar keinen Einfluss ausüben konnte, oder auf Kation und Anion symmetrisch wirken würde. Die einseitige Bevorzugung eines Ions, wie sie beobachtet worden war, bliebe unerklärlich.

Die Halbdurchlässigkeit als Ursache der Erscheinung.

Um sich nun wenigstens ein Bild von einem solchen Vorgang zu machen, bei dem eine einseitige Bevorzugung eines Ions auftritt, und um so den Weg zu weitern Versuchen zu bahnen, wurden folgende Annahmen gemacht: Die Oberfläche des kolloidal gelösten Stoffes besitze die Fähigkeit, die Wanderungsgeschwindigkeit desjenigen Ions, das die entgegengesetzte Ladung trägt als die Oberfläche selbst, zu vergrössern, und zwar in um so höherm Masse, je höherwertig das Ion ist; umgekehrt die Wanderungsgeschwindigkeit des andern Ions zu verkleinern. Die Reihenfolge der Wanderungsgeschwindigkeiten, wie sie in wässriger Lösung beobachtet worden ist, mag aber sonst erhalten bleiben. Man kann mit andern Worten sagen: die Oberfläche sei halbdurchlässig, durchlässig für das entgegengesetzt geladene Ion, undurchlässig für das gleichgeladene.

Dass bei der Diffusion der Ionen durch eine solche Oberfläche Erscheinungen auftreten würden, welche die beobachteten Tatsachen erklären könnten, mag gleich am Beispiel des Arsensulfidsols gezeigt werden. Dasselbe hat nach allen Angaben, die ich selbst bestätigen konnte, eine anodische Konvektion; die suspendierten Teilchen wären,

wenn man die Helmholtzsche[1]) Theorie der Erscheinung annimmt, negativ gegen das Wasser geladen. Besitzt die Grenzfläche „Kolloid, Flüssigkeit" die oben beschriebene Eigenschaft der Halbdurchlässigkeit, so sind es die Kationen, die bei der Diffusion eine Vergrösserung der Wanderungsgeschwindigkeit erfahren, die Anionen eine Verkleinerung. Dadurch, dass die Kationen in unwägbarer Menge vorauseilen, entsteht eine Potentialdifferenz, die stets der ursprünglichen Doppelschicht an der Grenzfläche entgegengesetzt ist. Diese wird also abnehmen, die Oberflächenspannung erfährt eine Vergrösserung, und die Verkleinerung der Oberfläche, die Ausfällung, geht vor sich. Da die Vergrösserung der Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen parallel mit ihrer Wertigkeit gehen soll, so wird auch die durch die Diffusion entstehende Potentialdifferenz mit der Wertigkeit des Kations zunehmen; besteht also eine analoge Beziehung zwischen dieser Potentialdifferenz und der Konzentration, wie in der erwähnten Formel von Nernst[2]), so muss die Konzentration abnehmen, um eine Potentialdifferenz gleicher Grösse entstehen zu lassen, d. h. einen Fällungsvorgang von gleichem Verlauf zu erzeugen.

Wenn der Einfluss der Wertigkeit relativ klein ist, bei einwertigen Kationen also, wird auch noch der gewöhnliche Einfluss ihrer Wanderungsgeschwindigkeiten zur Geltung kommen. Die durch Diffusion entstehende Potentialdifferenz ist umso grösser, die zur Fällung nötige Konzentration ist also um so kleiner, je rascher das Kation wandert. Die Reihenfolge der Fällungswerte von Lithium-, Natrium-, Kalium- und Wasserstoffion spricht deutlich für eine solche Wirkung. Wenn das Anion dagegen sehr schnell wandert, wie dies bei dem Hydroxylion der Fall ist, so wird seine Wanderungsgeschwindigkeit durch den Einfluss der Oberfläche nicht auf den gleichen kleinen Betrag herabgesetzt werden können, wie bei den andern Anionen, die Oberfläche ist nicht im gleichen Masse undurchlässig. Dementsprechend wird die durch Diffusion entstehende Potentialdifferenz kleiner sein, die zur Fällung nötige Konzentration also grösser. Bei dem Arsensulfidsol lässt sich die zu erwartende Wirkung der Alkalien nicht untersuchen, da das Arsensulfid mit dem Hydroxylion reagiert. Aber aus den Versuchen von Hardy[3]) und vor allem von Spring[4]), an der ebenfalls anodische Konvektion zeigenden Mastixsuspension tritt die schwächere Wirkung der Basen deutlich hervor.

Das Verhalten des Thoriumnitrats erlaubt vorläufig keine weitern

[1]) Loc. cit. – [2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit. [4]) Loc. cit.

Schlüsse, da man zu wenig über den Zustand dieses Salzes in wässriger Lösung weiss.

Wie man sieht, wird bei solchen Annahmen über die Eigenschaften der Grenfläche „Kolloid, Flüssigkeit" der einseitige Einfluss der Kationen, ihrer Wertigkeit und Wanderungsgeschwindigkeit verständlich. Eine schärfere Formulierung der gemachten Voraussetzungen würde auch die Erscheinung erklären, dass Elektrolyte mit gleichwertigem Kation in äquivalenten Mengen gleich stark wirken, wie dies besonders bei den Salzen zwei- und dreiwertiger Metalle deutlich zu erkennen ist; ferner warum die Konzentrationen bei verschiedenwertigen Kationen in so auffallend hohem Masse voneinander verschieden sind. Aber ehe Beobachtungen unabhängiger Art diese Überlegungen ihres stark hypothetischen Charakters entkleiden, ist eine zu sehr ins einzelne gehende Betrachtungsweise kaum zulässig; es sei nur bezüglich des ersten Punktes darauf hingewiesen, dass Whitney und Ober[1]) gefunden haben, dass das gefällte Arsensulfid das Metallhydroxyd des betreffenden Salzes in äquivalenten Mengen adsorbiert.

Eine weitere Folgerung.

Zu einem interessanten Schluss, der sich auch experimentell prüfen lässt, führt die eben erörterte Betrachtung der Ionendiffusion durch eine solche halbdurchlässige Grenzfläche: Wenn die Oberfläche der Kolloidteilchen positiv geladen ist gegen die umgebende Flüssigkeitsschicht, was ja bei kathodischer Konvektion angenommen wird, so muss die Grenzfläche in entgegengesetzter Weise halbdurchlässig sein, nämlich durchlässig für Anionen, undurchlässig für Kationen; bei der Fällung hätte man einen einseitigen Einfluss der Anionen und ihrer Wertigkeit zu erwarten. Wenn auch Hardy[2]) durch einige Versuche am Sol des Ferrihydroxyds diese Erscheinung beobachtet hatte, so schien es doch notwendig zu sein, diesen Fall nochmals genauer zu untersuchen.

Messungen am Ferrihydroxydsol.

Da für die kolloidale Lösung des Ferrihydroxyds die kathodische Konvektion am sichersten bekannt ist (Beobachtungen von Linder und Picton[3]), Coehn[4]), Spring[5])), so wurde sie zu den Messungen benutzt. Das Sol wurde nach der einen Angabe Grahams[6]) in folgender Weise hergestellt: Zu einer verdünnten Eisenchloridlösung wurde tropfenweise unter Umrühren eine verdünnte Ammoniumkarbonatlösung

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit. [4]) Loc. cit. [5]) Loc. cit.
[6]) Lieb. Ann. **121**, 45.

zugesetzt, solange der sich bildende Niederschlag von Ferrihydroxyd noch verschwand; die benutzten Präparate waren die reinsten von Merck. Die blutrote Lösung wurde dann einer zweiwöchentlichen Dialyse unterworfen; als dialysierende Membran diente, wie gewöhnlich, Pergamentpapier; um das Entfernen der Kristalloidstoffe möglichst zu beschleunigen, wurde ein unaufhörlicher Strom von destilliertem Wasser durch den Dialysator geleitet. Wenn auch nach 14 Tagen eine deutliche Trübung mit Silbernitrat auftrat, so wurde diese Lösung dennoch benutzt, da es nach den Angaben früherer Beobachter[1]) praktisch kaum möglich ist, dies Sol völlig salzfrei herzustellen.

Die fällende Wirkung der Salze wurde in derselben Weise wie früher untersucht, bis auf den einen Unterschied, dass das Filtrat nicht kolorimetrisch, sondern chemisch auf seinen Gehalt an kolloidal gelöstem Stoff geprüft wurde; man säuerte mit Schwefelsäure an und setzte Rhodankaliumlösung hinzu; im Filtrat einer völlig gefällten Lösung war so wenig Ferriion enthalten, dass kaum die geringste Färbung zu bemerken war (ein sehr schwacher Stich ins Rötliche war gegen einen weissen Hintergrund sichtbar); aber der Unterschied gegen das tiefe Rot der Rhodanreaktion, das auftrat, sobald nur etwas von dem kolloidal gelösten Stoff durch das Filter ging, war ein sehr deutlicher.

Die Messungen an Säuren konnten natürlich nicht auf diese Weise ausgeführt werden, da sich dann gleich zuviel Ferriion bildet nach der Gleichung: $Fe(OH)_3 + 3H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2O$.

Man musste sich begnügen, bei der Schwefelsäure zwei Konzentrationen zu finden, von denen die kleinere das Sol unverändert liess, während die grössere in zwei Stunden völlig ausgefällt hatte (d. h. die Flüssigkeit über den Flocken war ganz farblos). Der so gefundene Fällungswert liegt gegen die andern zu hoch. Bei den Säuren mit einwertigem Anion wurde nur festgestellt, dass bei Zusatz der konzentrierten Säuren erst Flockung eintrat, der die Auflösung unter Bildung von Ferriion rasch folgte.

Die Ergebnisse der Messung sind in der folgenden Tabelle enthalten, in der alle Zahlen auf ein Sol vom Gehalt 10·3 Millimol $Fe(OH)_3$ im Liter bezogen sind; (Chlorkalium war das Salz, das zum Vergleichen der Sole verschiedenen Gehalts diente); siehe Tabelle S. 151.

Man ersieht aus den Zahlen, dass sich in der Tat die früher gemachten Annahmen so gut wie durchweg bestätigen: die fällende Wir-

[1]) Graham, Lieb. Ann. **121**, 46. — Magnier de la Source, Compt. rend. **90**, 1352. — Sabanejeff, Chem. Centralblatt 1891, I, 11.

Tabelle 6.

Salze	Konzentration in Millimol pro Liter	Salze	Konzentration in Millimol pro Liter
$NaCl$	9·25	HNO_3	>400
KCl	9·03	$\frac{Ba(OH)_2}{2}$	0·420
$\frac{BaCl_2}{2}$	9·64	K_2SO_4	0·204
KBr	12·5	Tl_2SO_4	0·219
KJ	16·2	$MgSO_4$	0·217
KNO_3	11·9	$K_2Cr_2O_7$	0·194
$\frac{Ba(NO_3)_2}{2}$	14·0	H_2SO_4	ca. 0·5
$KClO_3$	15·3	K_3PO_4	ca. 400
HCl	>400		

kung hängt in erster Linie von den Anionen ab, und zwar vor allem von ihrer Wertigkeit; die Unterschiede in den betreffenden Konzentrationen sind wieder sehr gross. Basen wirken stärker, als es der Wertigkeit des Hydroxylions zukommt; die Säuren mit einwertigem Anion flocken praktisch kaum, während Schwefelsäure sich in ihrem fällenden Einfluss nur wenig von ihren Salzen unterscheidet; der für sie gefundene Wert liegt ja, wie oben erwähnt, etwas zu hoch. Die schwache Wirkung des Phosphats erklärt sich wieder aus seiner geringen Dissociation. Auffallend ist die Tatsache, dass Chlor-, Brom- und Jodion nicht die gleichen Fällungswerte haben, wie man vermuten dürfte, da ihre Wanderungsgeschwindigkeiten sonst als gleich bekannt sind; sie wirken vielmehr mit steigendem Atomgewicht schwächer. Im übrigen zeigt sich wieder die Erscheinung, dass Elektrolyte mit gleichwertigem Anion in erster Annäherung in äquivalenten Mengen gleich stark ausflocken.

Auch ein sogenannter „Gewöhnungsversuch" wurde mit diesem Sol angestellt, d. h. es wurde geprüft, ob die Schnelligkeit des Zusatzes der Salzlösung auf den Fällungsvorgang einen Einfluss hätte. Es wurde zu 20 ccm eines Sols vom Gehalt 20·45 Millimol $Fe(OH)_3$ im Liter 2 ccm einer Magnesiumsulfatlösung vom Gehalt 4·82 Millimol $MgSO_4$ im Liter tropfenweise im Laufe von acht Tagen zugefügt; nach Zusatz jedes Tropfens wurde einmal umgeschüttelt. Hatte sonst eine Salzlösung von dieser Konzentration die kolloidale Lösung nach zwei Stunden vollständig gefällt, so war bei diesem langsamen Zusatz die kolloidale Lösung zwei Stunden nach Zugabe des letzten Tropfens noch nicht geklärt, das Filtrat enthielt noch Ferrihydroxyd. Allerdings genügte der Zusatz von weitern drei Tropfen (0·13 ccm) der Magnesiumsulfatlösung, um den Rest im Laufe von einer Stunde ganz auszuflocken.

Messungen am Platinsol.

Um schliesslich noch ein Sol von recht verschiedener Art und Herstellungsweise zu untersuchen, wurden Versuche mit einem Platinsol angestellt; nach der Vorschrift Bredigs[1]) wurden etwa 2 mm dicke Platindrähte bei einer Stromstärke von ca. 5 Ampère in schwach alkalischem Wasser (0·001-norm. in Bezug auf KOH) zerstäubt, und zwar wurde mit Mengen von ungefähr 100 ccm gearbeitet; diese befanden sich in einer kleinen Glasschale, die von aussen mit Eis gekühlt wurde. Die Lösungen blieben einige Tage lang stehen, damit sich die gröbern Teilchen absetzen konnten, ehe sie zum Messen verwandt wurden. Es empfiehlt sich, Sole von möglichst hohem Gehalt an Platin zu benutzen, da bei verdünntern die Flocken so fein sind, dass sie durch das Filter gehen. Die Versuche wurden ebenso wie früher angestellt, nur mit kleinern Flüssigkeitsmengen (10 ccm Sol und 1 ccm Salzlösung); das Filtrat wurde kolorimetrisch auf seinen Gehalt an kolloidal gelöstem Stoff geprüft, was bei der starken Färbung des Sols bequem auszuführen war. Die Messungen sind weniger genau wie die frühern; es kommen etwa acht Filtrierversuche auf jede Zahl der Tabelle, und die beiden Endkonzentrationen wurden auf 10—12 % einander genähert. Gearbeitet wurde bei einer Zimmertemperatur von etwa 20°.

Da das Platinsol anodische Konvektion zeigt, musste man analoge Verhältnisse wie bei dem Arsensulfidsol erwarten: einseitige Abhängigkeit der fällenden Wirkung von den Kationen und ihrer Wertigkeit, stärkere Wirkung der Säuren, schwächere der Basen, die ein einwertiges Kation haben. Die folgende Tabelle vereinigt die Messungen, und zwar sind die Zahlen auf ein Sol von ca. 0·7 Millimol Pt im Liter umgerechnet (Chlorkalium diente zum Vergleich der Sole verschiedenen Gehalts).

Tabelle 7.

Salze	Konzentration in Millimol pro Liter	Salze	Konzentration in Millimol pro Liter
$NaCl$	2·5	$BaCl_2$	0·058
KCl	2·2	$UO_2(NO_3)_2$	0·065
$AgNO_3$	0·22	$Pb(NO_3)_2$	0·011
$\frac{H_2SO_4}{2}$	0·24	$Ba(OH)_2$	0·058
$NaOH$	130	$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0·013

Es braucht nicht näher erläutert zu werden, in wieweit die Beobachtung mit den erwarteten Ergebnissen der Versuche übereinstimmt.

[1]) Anorganische Fermente S. 30.

Auffallend ist, dass die Salze der Schwermetalle stärker fällend wirken als es ihrer Wertigkeit entspricht (wie beim Arsensulfidsol). Ob es sich auch hier um chemische Vorgänge handelt, wäre noch zu prüfen; vor allem könnte man untersuchen, wie sich Legierungen beim Zerstäuben verhalten. Da ein Zusammenhang zwischen den Bildungsbedingungen der Sole und den ausfällenden Einflüssen zu erwarten ist, müsste man demnach vermuten, dass Legierungen des Platins mit andern Schwermetallen sich schwerer zerstäuben lassen.

Auch mit dem Platinsol wurde ein Gewöhnungsversuch angestellt. Es wurde zu 10 ccm eines Sols vom Gehalt 0·2 Millimol *Pt* im Liter 1 ccm einer Natriumchloridlösung vom Gehalt 15·7 Millimol *NaCl* im Liter im Laufe von 25 Stunden tropfenweise zugegeben; nach Zusatz jedes Tropfens wurde geschüttelt. 24 Stunden nach Zugabe des letzten war das Sol noch unverändert, erst nach weitern zehn Stunden begann es sich zu klären. Bei raschem Zusatz wäre dies bei einer Lösung von solcher Konzentration schon nach zwei Stunden der Fall gewesen.

Weitere Bestätigung dieser Messungen.

Es sei noch erwähnt, dass eigentlich alle frühern Messungen die in dieser Untersuchung gefundenen Resultate in engern oder weitern Grenzen bestätigen, so dass diese Fällungserscheinungen für die Sole von Arsen-, Antimon- und Kadmiumsulfid, von Platin, Gold und Ferrihydroxyd, für Mastix- und Kaolinsuspensionen als sicher beobachtet gelten müssen. Auch die Untersuchung von Stingl und Moransky[1]) über den fällenden Einfluss von Salzlösungen auf Schwefelemulsionen zeigen deutlich den einseitigen Einfluss der Kationen und ihrer Wertigkeit. —

Abhängigkeit der Fällungswerte vom Gehalt des Sols.

Ehe die erhaltenen Ergebnisse abschliessend erörtert werden, seien einige andere Beobachtungen mitgeteilt. Es lässt sich fragen, wie werden die Fällungswerte vom Gehalte des Sols abhängen? Hier ist zunächst zu bedenken, dass Sole nicht eindeutig durch ihren Gehalt an kolloidal gelöstem Stoff bestimmt sind, sondern dass sie alle in mehr oder minder hohem Masse die Erscheinung der Hysteresis zeigen, d. h. Vorgeschichte, Alter u. s. w. haben ebenfalls für die augenblicklichen Eigenschaften Bedeutung. Man hat es ja nicht mit im Gleichgewicht befindlichen Gebilden zu tun, sondern mit solchen, die in einer langsamen Veränderung begriffen sind; wenigstens gilt dies sicher für die drei untersuch-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **20**, 276.

ten Sole. Bei der kolloidalen Lösung des Arsensulfids und des Ferrihydroxyds wurde von einem Einfluss des Alters auf die Fällungswerte nichts bemerkt, wohl aber glaube ich einen solchen beim Platinsol beobachtet zu haben, und zwar schienen die Fällungswerte im Laufe der Zeit anzuwachsen. Näher habe ich diese Verhältnisse noch nicht untersuchen können.

Sieht man aber auch von einer Wirkung der Hysteresis auf die Fällungswerte ab, so können diese auch dann noch bei verschiedenen Solen in sehr verschiedener Weise vom Gehalt abhängen. Nach den früher gemachten Voraussetzungen soll ja der Fällungswert in Zusammenhang stehen mit jener Potentialdifferenz, welche durch Ionendiffusion entsteht, und welche die Verminderung der Oberflächenspannung, und damit die Ausflockung des Sols bewirkt; die absolute Grösse dieser Potentialdifferenz wird von der Grösse der Oberfläche abhängen, und diese ist nicht notwendig eine eindeutige Funktion der Menge des kolloidal gelösten Stoffs. Es kann z. B. grösserer Gehalt bedeuten: mehr Teilchen gleicher Grössenordnung; dann wächst die Oberfläche dem Gehalte proportional; oder man hat die gleiche Anzahl grösserer Teilchen, bezw. bei einem Sol, dem man eine wabige Struktur zuzuschreiben Grund hat, Waben mit dickern Wänden; dann wächst natürlich die Oberfläche viel langsamer wie der Gehalt; sie ist irgend eine nicht ohne weiteres bekannte Funktion desselben.

Es scheinen in der Tat recht mannigfache Verhältnisse in dieser Richtung vorzuliegen. In der Tabelle 5 sind schon die für Arsensulfidsole verschiedenen Gehalts gefundenen Fällungswerte angegeben. Während der Gehalt auf das Vierfache steigt, nehmen letztere nur um etwa 20 % zu; man müsste demnach das Arsensulfidsol zu denen rechnen, bei denen die Oberfläche der Kolloidteilchen nicht proportional dem Gehalte wächst. Am Ferrihydroxydsol wurden ebenfalls einige Messungen in dieser Richtung gemacht, und zwar wurde der Gehalt an Eisen durch Reduktion mit Zink in schwefelsaurer Lösung und Titration mit Permanganatlösung bestimmt; folgende Tabelle gibt die Resultate an.

Tabelle 8.

Gehalt des $Fe(OH)_3$-Sols in Millimol pro Liter	Konzentration der KCl-Lösung in Millimol pro Liter
9·36	9·03
10·4	9·03
18·6	18·3

Wenn diese Tabelle auch einer rechten Erweiterung bedürfte, ehe sie endgültige Schlüsse erlaubte, so scheinen die Zahlen doch dafür zu

sprechen, dass die Fällungswerte proportional dem Gehalte an Ferrihydroxyd anwachsen.

Bei der Untersuchung des Platinsols wurden zwei Lösungen verwandt, deren Fällungswerte mit Kaliumchlorid 2·2 und 1·3 Millimol *KCl* im Liter waren; die Lösungen reichten nicht hin, um den Gehalt an Platin genau zu bestimmen; man musste sich begnügen, durch Abdampfen und Wägen des Rückstandes die Werte in grober Annäherung festzustellen; es ergab sich in den beiden Fällen ein Gehalt von ca. 0·7, bezw. 0·2 Millimol *Pt* im Liter. Es scheint nicht ausgeschlossen zu sein, dass man durch Messungen in dieser Richtung manchen Aufschluss wird erhalten können über die Natur der Sole.

Wirkung zweier Sole aufeinander.

Linder und Picton[1]) haben die interessante Beobachtung gemacht, dass Sole von entgegengesetzter Konvektionsrichtung sich gegenseitig fällen; dies war z. B. bei einer Lösung von Anilinblau (anodische Konvektion) und Magdalarot (kathodische Konvektion) in einem Wasser-Alkoholgemisch der Fall. Spring[2]) konnte diese Tatsache nicht bestätigen. Einige Versuche, die ich in dieser Richtung machte, führten zu dem Ergebnis, dass Arsensulfid- und Ferrihydroxydsol sich gegenseitig ausflocken, nicht aber Arsensulfid- und Platinsol. Es würde dies mit der Beobachtung von Linder und Picton übereinstimmen. Offenbar hängen diese Erscheinungen mit der kaum untersuchten Diffusion der kolloidal gelösten Stoffe zusammen, die gerade in den praktischen Fragen der Gerberei und Färberei eine Rolle spielt, wo immer ein Kolloid auf das andere einwirkt. In das gleiche Gebiet gehört die häufige Bildung von Doppelsolen, wie den von Zsigmondy[3]) untersuchten Lösungen des Cassiusschen Purpurs (kolloidal gelöste Zinnsäure, kolloidal gelöstes Gold) und den oben beschriebenen Lösungen, die neben Arsensulfid Kupfersulfid enthalten. Von Bredig[4]) wurde ja auch beobachtet, dass ein Gelatinezusatz die Beständigkeit der Metallsole sehr erhöhte, und dasselbe bemerkte ich beim Arsensulfidsol, wenn ich etwas von einer Tanninlösung zugab.

Beobachtung über das Fällen und das Absetzen der Flocken.

Schliesslich sei noch beiläufig eine Erscheinung erwähnt, die darauf hinzudeuten scheint, dass Spring mit Recht die Bildung der Flocken von ihrem Absetzen unter dem Einfluss der Schwere unterscheidet. Der Fällungsvorgang verläuft nämlich beim Arsensulfidsol in recht verschie-

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit. **301, 361.** [4]) Loc cit.

dener Weise, je nachdem man mit Salzen ein-, zwei- oder dreiwertiger Metalle ausflockt. Wirken einwertige Kationen, so treten sofort nach dem Zusatz der Salzlösung reichlich grosse Flocken auf, die sich absetzen; die darüber stehende Flüssigkeit klärt sich nur langsam weiter, wobei kleinere Flocken entstehen, die sich deutlich von den erstgefällten abheben. Bei den zwei- und dreiwertigen Kationen bleibt das Sol zuerst völlig klar, allmählich trübt es sich, wird milchig, und ein ganz homogen aussehender Schwamm feiner Flöckchen beginnt sich abzusetzen, unter Bildung einer scharfen Trennungsfläche mit der Flüssigkeit. Am Ferrihydroxyd- und Platinsol wurden solche Unterschiede nicht bemerkt; der Fällungsvorgang verlief so, wie bei dem Zusatz von Salzen zwei- und dreiwertiger Metalle zum Arsensulfidsol.

Erörterung der Ergebnisse.

Übersieht man jetzt die Ergebnisse der Untersuchung, so lässt sich sagen: man hat es bei der Fällung der Sole durch Elektrolyte mit einer gut definierten, reproduzierbaren Erscheinung zu tun, die in charakteristischer Weise von den elektrischen Eigenschaften beider (in erster Linie) abhängt. Es konnte gezeigt werden, dass es sich bei der Fällung um einen nicht umkehrbaren Prozess handele; für diesen zeitlichen Vorgang kam, bei Berücksichtigung der vor allem von Bredig[1]) entwickelten Anschauungen über die Natur der Sole und ihrer Flockung, die Ionendiffusion mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in Frage. Bei der Annahme einer bestimmten, mit dem Konvektionssinn zusammenhängenden Halbdurchlässigkeit des kolloidal gelösten Stoffes konnten die beobachteten Erscheinungen im ganzen befriedigend erklärt werden. Für die Berechtigung der Annahme selbst, die zunächst nur als „Arbeitshypothese" eingeführt wurde, können vorläufig nur etwas weit hergeholte Analogie- und Wahrscheinlichkeitsgründe herangezogen werden, die im folgenden kurz skizziert werden mögen:

Man hat Ursache anzunehmen, dass zwischen den Geschwindigkeitskonstanten, in diesem Fall also den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, und den Gleichgewichtskonstanten, in diesem Fall den Teilungskoeffizienten der Ionen zwischen beiden Phasen, ein gewisser Zusammenhang besteht, der allerdings noch nicht mit Sicherheit bekannt ist[2]). Da die Teilungskoeffizienten von der chemischen Natur beider Phasen und der Wertigkeit der Ionen abhängen, so wird man ein

[1]) Loc. cit.

[2]) Siehe Bohr, Wied. Ann. **68**, 500 und Drudes Ann. **1**, 244.

Gleiches von den Geschwindigkeitskonstanten, den Wanderungsgeschwindigkeiten, vermuten dürfen. Es ergibt sich also die Möglichkeit, dass je nach der sauren oder basischen Natur des kolloidal gelösten Stoffes die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen an der Grenzfläche beider Phasen eine auch noch von der Wertigkeit abhängende Vergrösserung oder Verkleinerung erfahren; d. h. es könnte die angenommene Halbdurchlässigkeit resultieren. Da aber ferner, wie im Folgenden sich zeigen wird, der Konvektionssinn des kolloidal gelösten Stoffes mit seiner sauren oder basischen Natur zusammenzuhängen scheint, so sieht man, wie sich etwa Konvektionsrichtung und Halbdurchlässigkeit verknüpfen lassen.

Man sieht aber ferner, dass eine völlige Erklärung der beobachteten Tatsachen erst dann möglich sein wird, wenn eine Reihe anderer Vorgänge eine klare Deutung gefunden haben. Dies gilt zunächst für die Konvektion der Sole selbst, die bisher auf Grund der Helmholtzschen[1]) Theorie durch die Annahme einer elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche „suspendiertes Teilchen, Flüssigkeit" erklärt wurde. Es ist aber nicht zu verkennen, dass diese Erklärungsweise eine gewisse Schwierigkeit in sich trägt: man muss nämlich, wie man aus der Helmholtzschen Darstellung ersehen kann, eine dauernde gleichzeitige Zerstörung der elektrischen Doppelfläche durch die Leitfähigkeit des Wassers und darauf folgende Neubildung derselben annehmen, und zwar muss die Zerstörung dann eintreten, wenn durch die äussere Potentialdifferenz eine Verschiebung im System „Teilchen, Flüssigkeitsschicht" eingetreten ist. Darin, dass diese durch die Leitfähigkeit des Wassers bewirkte Zerstörung der elektrischen Doppelschicht erst im Zustand der Verschiebung in nennenswertem Betrag vor sich geht, liegt die genannte Schwierigkeit; von vornherein möchte man annehmen, dass diese Wirkung im Zustand der Verschiebung nur wenig stärker ist als im anfänglichen Zustand[2]).

Auf eine andere Erklärungsweise der Konvektion wies mich Herr Dr. Luther hin: Die Stromlinien werden bei ihrem Durchtritt durch die suspendierten Teilchen wie bei einem Mittelleiter an ihren Ein- und Austrittsstellen chemische Vorgänge verschiedener Art hervorrufen; diese können an den genannten Stellen die Oberflächenspannung verschieden beeinflussen, was ebenfalls zu einer gerichteten Bewegung der Teilchen führen würde. —

[1]) Loc. cit. [2]) Herr Geheimrat Prof. Neumann, an den ich mich in diesen Fragen wandte, bestätigte mir, dass eine gewisse Schwierigkeit in dieser Helmholtzschen Erklärungsweise liege.

Wie man sich auch die Konvektion erklären mag, stets bleibt es eine weitere Frage, mit welchen Eigenschaften des suspendierten Stoffs die verschiedene Konvektionsrichtung zusammenhängt; falls die theoretischen Annahmen über den Fällungsvorgang, die früher vorgebracht wurden, richtig sind, so würde die Beantwortung dieser Frage gleichzeitig darüber entscheiden, weshalb der eine kolloidal gelöste Stoff für Kationen durchlässig ist, der andere für Anionen. Solange man die Konvektion auf Grund der elektrischen Doppelschicht erklärt, lässt sich das Auftreten dieser als eine Erscheinung der Berührungselektrizität betrachten; der Sinn der Ladung ergibt sich oft nach der von Coehn[1]) aufgestellten Regel, dass sich die Stoffe mit der kleinern Dielektrizitätskonstanten negativ gegen die mit der grössern laden. Da das Wasser mit die grösste bisher beobachtete Dielektrizitätskonstante hat, so wäre demnach zu erwarten, dass sich die meisten Stoffe negativ gegen Wasser laden, also eine anodische Konvektion zeigen. Dies ist in der Tat in hohem Masse, aber nicht ausnahmslos der Fall; das abweichende Verhalten des Ferrihydroxydsols z. B. erklärt sich Coehn[2]) aus chemischen Einflüssen, die ja bei Ionen bildenden Stoffen den Anlass zur Entstehung elektrischer Doppelschichten geben können. Bei Suspensionen in Wasser wird man mit dieser letzten Möglichkeit besonders rechnen müssen; denn es bleibt eine auffallende Tatsache, dass nach den Beobachtungen Linders und Pictons[3]) und Springs[4]) gerade diejenigen Stoffe zur Kathode wandern, also positiv geladen sind, die man als Basen ansehen kann (die Hydroxyde des Eisens, des Kadmiums, Hofmanns Violett, Magdalarot; nur bei der Kieselsäure widersprechen sich die Angaben Linders und Pictons einerseits und Springs anderseits); Stoffe sauren Charakters wandern dagegen zur Anode, sind also negativ geladen. Man könnte daran denken, in ähnlicher Weise, wie von Knoblauch[5]) andere Erscheinungen der Berührungselektrizität erklärt worden sind, auch diese zu erklären.

Jedenfalls darf man hoffen, durch Untersuchung der Konvektion und des Einflusses der Elektrolyte auf dieselbe, weitere Aufschlüsse auch über die Fällungserscheinungen zu erhalten, die offenbar in einem gewissen Zusammenhang stehen. Überhaupt dürfte dies für alle Vorgänge gelten, bei denen Elektrolyte auf eine elektrische Doppelschicht einwirken, also bei dem Einfluss von Salzen auf die Fortführung von

[1]) Wied. Ann. **64**, 217.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 65.
[3]) Loc. cit. [4]) Loc. cit.
[5]) Diese Zeitschr. **39**, 225 (1902).

Flüssigkeit in kapillaren Röhren durch den elektrischen Strom und auf die Strömungsströme; beides sind ja Erscheinungen, deren Entstehung durch die Existenz elektrischer Doppelschichten erklärt wird, und für beide ist nach den Untersuchungen Quinckes[1]) bekannt, dass kleine Salz- und Säurekonzentrationen das Auftreten verhindern. In Zusammenhang hiermit stehen wohl auch die elektrokapillaren Erscheinungen, wie sie von Becquerel[2]), Ostwald[3]), Braun[4]) u. a. beobachtet wurden, und weiterhin das Verhalten von Membranen und Diaphragmen. Auf diesem Wege gelangt man vielleicht zur Erklärung mancher Einflüsse, die von Salzen auf die lebenden Stoffe ausgeübt werden; so ist schon von Blake[5]), Kahlenberg[6]) u. a. gefunden worden, dass hier oft einseitig die Wertigkeit des einen Ions von massgebender Bedeutung ist.

Noch ein zweites Gebiet von Erscheinungen dürfte bei seiner Untersuchung manche der hier aufgeworfenen Fragen beantworten: Es ist dies die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen vom Lösungsmittel[7]), überhaupt der Diffusionskonstanten vom Medium, was weiterhin zur Frage nach der Diffusion durch die Grenzschicht zweier Phasen führt. Nur durch das Aufsuchen möglicherweise verwandter Erscheinungen wird man hoffen können, diesen bisher ganz vereinzelt dastehenden Einfluss der Elektrolyte bei der Fällung von Solen zu erklären.

Es ist in der ganzen vorangehenden Betrachtung angenommen worden, dass nur elektrische Erscheinungen die Beständigkeit der kolloidalen Lösungen verursachen und dementsprechend bei der Fällung ausschlaggebend sind. Es wäre durchaus einseitig, sie für die einzige Ursache zu halten, man muss vielmehr von vornherein voraussetzen, dass alles, was die Oberflächenspannung zweier Medien gegeneinander beeinflussen kann, auch auf die Beständigkeit der Sole, also auf die Ausflockung einwirken muss. Von den Vorgängen, die hier in Frage kommen können, werden chemische besonders wichtig sein, wie schon die bisherigen Beobachtungen zeigen: Beim Arsensulfidsol wirken (nach Linder und Picton[8])) die Kationen, die schwer lösliche Sulfide geben,

[1]) Pogg. Ann. **110**, 38; **113**, 573. [2]) Compt. rend. **56**, 273; **63**, 5ff.
[3]) Diese Zeitschr. **6**, 71 (1890). [4]) Wied. Ann. **42**, 450 u. **44**, 473.
[5]) Diese Zeitschr. **2**, 769 (1888).
[6]) Botan. Gazette Chicago **22**, 181. — Diese Zeitschr. **22**, 497 (1897).
[7]) Versuche, die in dieser Richtung von Riesenfeld (Drudes Ann. **8**, 609) u. a. angestellt worden sind, scheinen die Erwartungen zu bestätigen, die man auf Grund der frühern Überlegungen hegen durfte. [8]) Loc. cit.

vor allem Silber-, Thallo-, Merkuri- und Bleiion, weniger Kupfer- und Kadmiumion stärker fällend, als es ihrer Wertigkeit entspricht; das gleiche gilt für Salze organischer Basen; auch beim Platinsol hatten Silber- und Bleisalze kleinere Fällungswerte. Umgekehrt scheinen Äther und andere organische Stoffe hemmend auf die Fällung einzuwirken. Man wird hier den spezifischen Eigenschaften der Stoffe den weitesten Spielraum lassen müssen und kann deshalb, ehe weiteres Beobachtungsmaterial vorliegt, wenig allgemeines voraussagen.

Zusammenfassung.

1. Die fällende Wirkung der Elektrolyte auf Sole ist nicht durch die Verschiebung der statischen Gleichgewichtsverhältnisse erklärbar, sondern nur durch einen zeitlich ablaufenden Vorgang (z. B. Diffusion). Denn sie ist nicht bloss von der Konzentration der Lösung abhängig, sondern auch von der Geschwindigkeit, mit der die Lösung des Elektrolyten zum Sole zugegeben wird.

2. Es hat sich ergeben, dass bei Solen, die anodische Konvektion zeigen, die Natur der Anionen ohne Einfluss ist und umgekehrt.

3. Die Wertigkeit der Ionen ist in erster Linie die Eigenschaft, von der die flockende Wirkung abhängt, und zwar nimmt diese stark mit der höhern Wertigkeit zu.

4. In zweiter Linie zeigt sich vor allem bei den einwertigen Ionen ein Einfluss der Wanderungsgeschwindigkeit; es spricht sich dies darin aus, dass bei einem Sol mit anodischer Konvektion die Säuren stärker fällen als die Salze einwertiger Kationen, die Basen (mit einwertigem Kation) schwächer; das umgekehrte ist bei einem Sol mit kathodischer Konvektion der Fall.

5. Bei praktisch gleich stark dissociierten Elektrolyten, die je gleichwertige Ionen gleicher Wanderungsgeschwindigkeit haben, wirken äquivalente Mengen gleich stark fällend.

6. Über diesen Wirkungen lagern sich noch Einflüsse chemischer Art.

Diese Arbeit wurde von Juni 1901 bis Dezember 1902 ausgeführt.

Zum Schlusse möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Ostwald, meinen herzlichsten Dank aussprechen für das lebhafte Interesse, das er meiner Arbeit bewiesen hat, und für vielseitige Anregung und Belehrung.

Herrn Assistenten Dr. Böttger und vor allem Herrn Subdirektor Dr. Luther, dem ich besonders viel bezüglich der Klärung meiner theoretischen Anschauungen verdanke, bringe ich hierdurch meine wärmste Erkenntlichkeit zum Ausdruck.

Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrössen. VII[1]).

(Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

Von

Ernst Beckmann.

(Mit 15 Figuren im Text.)

I. Siedemethode.

Seit meiner jüngsten Beschreibung[2]) eines „neuen Siedeapparates für Heizung mit strömendem Dampf" ist derselbe den Bedürfnissen des chemischen Laboratoriums weiter angepasst worden.

In Fig. 1 finden sich die Änderungen berücksichtigt, welche durch Versuche meines Assistenten, Herrn Dr. G. Lockemann, veranlasst wurden.

Um für das Thermometer im Siederohr mehr Raum zu schaffen, ist das Dampfeinleitungsrohr D zum grössten Teil in den äussern Siedemantel verlegt worden und tritt erst kurz über dem Bod[illegible]es Siederohrs in dieses ein.

In Fig. 2 ist unter a gezeigt, wie das Dampfeinleitungsrohr [illegible]chtig in das Siederohr einzuschmelzen ist, während b eine wiederholt gelieferte fehlerhafte Form wiedergiebt.

Auf die Übelstände, welche es mit sich bringt, wenn das Einleitungsrohr im äussern Siedemantel bis unter den Boden des Siederohrs geführt und in diesem eingeschmolzen wird, habe ich bereits hingewiesen[3]).

Um ein Herausspritzen von Flüssigkeit aus dem Sicherheitsrohr R unter allen Umständen zu vermeiden, ist dasselbe nach oben etwas verlängert und mit einer kugeligen Erweiterung versehen worden. Die Öffnung Z an dem Tubus, worin das Sicherheitsrohr eingefügt ist, hat

[1]) Mitteilung VI. (irrtümlich als Mitteilung V. bezeichnet): Diese Zeitschr. **40**, 129—157 (1902). Mitteilung V.: Diese Zeitschr. **22**, 609—618 (1897).

[2]) Diese Zeitschr. **40**, 144 (1902).

[3]) Diese Zeitschr. **40**, 154 (1902).

einen Durchmesser von 5 mm erhalten, damit auch während des Siedens der Druck im Apparat auf Atmosphärendruck herabgesetzt werden kann, wenn man das Rohr *R* aus der in der Zeichnung wiedergegebenen Stellung im Tubus des Siedemantels um 180° dreht.

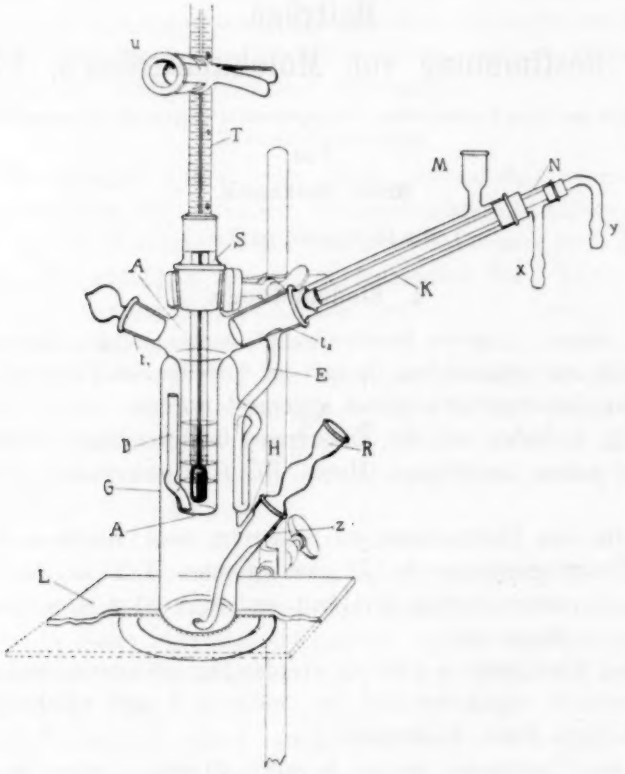


Fig. 1.

Dampfstromapparat. Modell 1902. 1/4 wirklicher Grösse.

Ein gelegentliches Entzünden von Dämpfen, welche aus der Öffnung : abgelassen wurden, führte dann unter Mitwirkung meines Assistenten, Herrn Dr. K. Beck, noch zu folgenden Änderungen.

Der Tubus *H* wurde möglichst vom Brenner entfernt und an den obern Dampfraum des Siedemantels verlegt, Fig. 3. Beim Ablesen wird zum Ausgleich des Druckes mit der Atmosphäre und Einstellen des Niveaus der Stöpsel von *H* gelüftet. An dieser erhöhten Stelle ist der Austritt von Dämpfen erheblich geringer. Um *H* in bequemer Stellung zur rechten Hand zu haben, wurde der Einfülltubus t_1 an die

Vorderseite verlegt. Der Dienst eines Sicherheitsrohrs wird nunmehr durch das vom Kühler zum Siedemantel führende Abflussrohr, *E*, versehen.

Durch diese Änderungen wird der Apparat nicht zerbrechlicher und bleibt sehr handlich.

Gegenüber der frühern Versuchsanordnung hat die gegenwärtige den einzigen Nachteil, dass man nur beim Rückdestillieren in den Siedemantel nicht aber bei dem Rückdestillieren in das Siederohr, wegen des Absperrens von *E*, vor unfreiwiliger Entleerung des letztern in den Siedemantel geschützt ist. Man wird sich also in diesem Falle mehr vor Druckverminderung im Siedemantel, z. B. durch Luftzug oder Verlöschen des Brenners in acht zu nehmen haben.

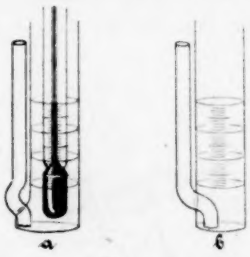


Fig. 2.
Dampfeinleitungsrohr.
a richtig. *b* fehierhaft.
1/3 wirklicher Grösse.

Dieser Nachteil wird aber dadurch grösstenteils kompensiert, dass nach Fortfall des Sicherheitsrohrs *R*, Fig. 1, der Siedeapparat zum Schutze der äussern Abkühlung sehr bequem in Asbest, Glaswolle eingepackt oder besser in einen Luftmantel (Fig. 3, *P*) gesetzt werden kann. Derselbe soll bis über das Dampfeinleitungsrohr hinausreichen; er wird unten durch die Asbestpappe, oben durch Asbest oder Glaswolle abgeschlossen, welche durch das eingehängte Dreieck aus Kupferdraht, *R*, Fig. 3, am Herabfallen verhindert werden. Dadurch bleibt die Durchsichtigkeit des Apparates und die Ablesbarkeit des Volumens der Flüssigkeit gewahrt.

Dieser Luftmantel wird bei Flüssigkeiten, welche unter 100—130° sieden, gewöhnlich fortgelassen. Er gestattet aber mit höher siedenden, gegen äussere Abkühlungen empfindlichern Flüssigkeiten, z. B. Anilin, Phenol, Nitrobenzol die Bestimmung ebenso bequem auszuführen, wie bei den niedrig siedenden Lösungsmitteln.

Ein Anbrennen der Dämpfe ist jetzt nicht mehr zu fürchten, und das Eintauchen des Abflussrohrs *E* in die Flüssigkeit hat den Vorteil, dass kein Dampf in dasselbe eintreten kann. Der Einfülltubus wird erfahrungsgemäss als Bequemlichkeit empfunden; er ist aber nicht unbedingt nötig. Man kann die Substanz auch von oben einfüllen, wenn das Thermometer genügend in die Höhe gehoben wird oder durch das Rückflussrohr *K*, nachdem dessen seitliche Bohrung durch Drehen nach oben gebracht ist.

Will man auch von dem allerdings oft sehr erwünschten und die Arbeit abkürzenden Rückdestillieren in das Siederohr absehen, so kann

der Schliff zwischen K und t_2 fortfallen und der Apparat die in Fig. 4 wiedergegebene Form erhalten.

Bei Substanzen mit kleiner molekularer Siedepunktserhöhung, welche beim Rückdestillieren in das Siederohr kein schnelles Ansteigen des Niveaus zeigen, kann schliesslich auch das Abflussrohr E entbehrt werden und der in Fig. 5 abgebildete Apparat Verwendung finden.

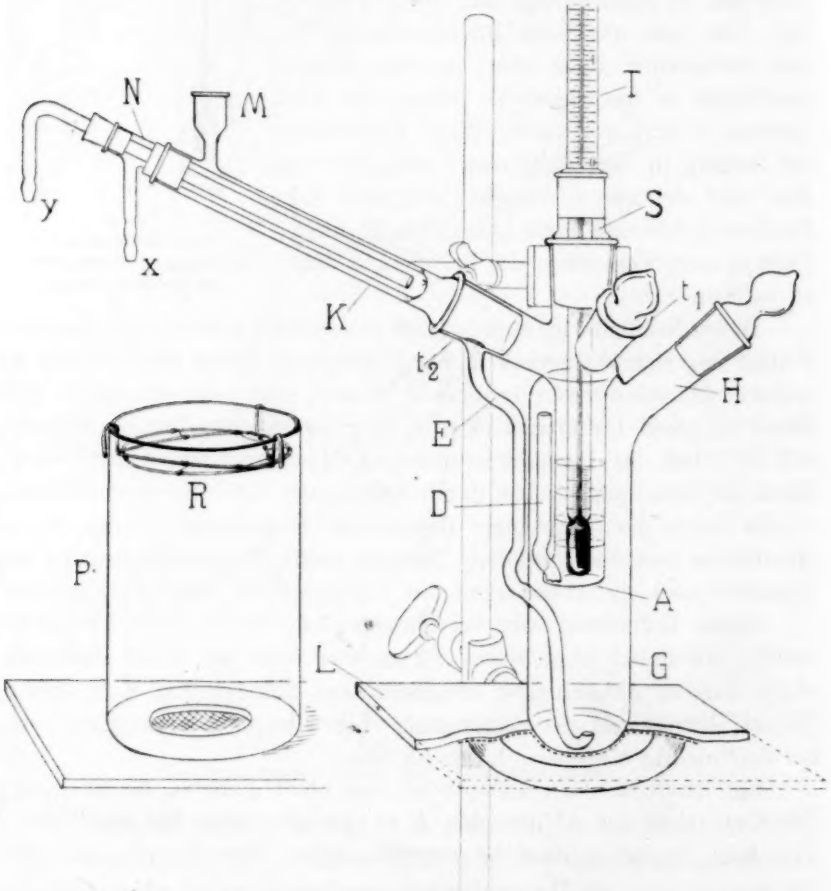


Fig. 3.
Dampfstromapparat für Rückdestillieren in den Siedemantel und das Siederohr.
Modell 1903. $^1/_3$ wirklicher Grösse.

In den Tubus t_2, Figg. 4 und 5, wird, falls Luftkühlung nicht genügt, der Innenkühler, Fig. 3, N, eingesetzt.

Wenn auch nach dem Obigen und den früher gegebenen Vorschriften keine Zweifel über die Handhabung des abgeänderten Apparates bestehen können, mag zur Bequemlichkeit für diejenigen, welche mit dem neuen Apparate arbeiten wollen, die frühere Beschreibung des Apparates und seiner Handhabung den gegenwärtigen Modellen entsprechend berichtigt werden.

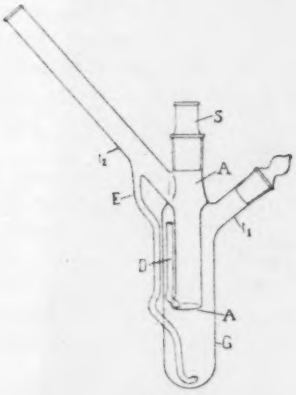


Fig. 4.
Dampfstromapparat für Rückdestillieren in den Siedemantel. 1903. 1/6 wirklicher Grösse.

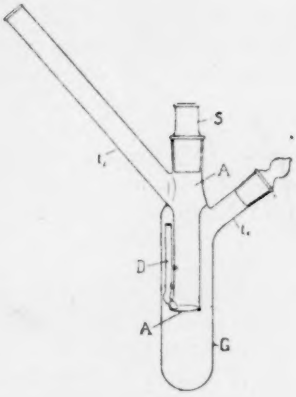


Fig. 5.
Dampfstromapparat für Rückdestillieren in das Siederohr. 1903. 1/6 wirklicher Grösse.

Dampfstromapparat, Modell 1903.
(Für Rückdestillieren in den Siedemantel und das Siederohr, Fig. 3.)

Am Siederohr *A* befinden sich der vordere Tubus t_1 zum Einführen der Substanz und t_2 zur Aufnahme des Rückflussrohres *K*. An das Siederohr ist der Siedemantel *G* angeschmolzen. Der entwickelte Dampf tritt durch das aussen 7 mm weite, unten ausgefranste Dampfeinleitungsrohr *D* bis nahe auf den flachen Boden des Siederohrs und wird sich dort zum Teil kondensieren; der nicht kondensierte Dampf gelangt sodann in das Rückflussrohr *K* und erfährt am Innenkühler *N* völlige Verflüssigung. Die entstandene Flüssigkeit kann nach Belieben dem Siedemantel oder dem Siederohr zugeführt werden. In der Zeichnung (Fig. 3) findet ein Abfliessen durch das Rohr *E* in den Siedemantel statt; durch Drehung des Rückflussrohres *K* wird bewirkt, dass die Flüssigkeit direkt in das Siederohr zurückfliesst. Hierdurch hat man es ganz in der Hand, das Siederohr rasch mit Flüssigkeit zu füllen oder die Hauptmenge der Dämpfe den Weg zurück nach dem Siedemantel nehmen zu lassen. Das Siederohr ist zwischen 2 und 5 cm Abstand vom Boden mit Millimetereinteilung versehen. Zum Einfüllen von Flüssigkeit in den Siedemantel dient der seitliche Tubus *H*. Beim Rückdestillieren in den Siedemantel dient das Ablaufrohr *E* auch als Sicherheitsrohr, welches ein Zurücksteigen der Flüssigkeit aus dem Siederohr in den Siedemantel verhindert; beim Rückdestillieren in das Siederohr unter Verschluss des Ablaufrohrs *E* lässt sich ein solches Zurücksteigen stets leicht durch Öffnen

von *H* vermeiden. Lüften des Stöpsels von *H* ermöglicht auch eine bequeme Niveaueinstellung und Ablesung des Volums am Siederohr. Bezüglich des Kühlers ist noch zu bemerken, dass dessen Kühlrohr *N* am untern Ende mit einigen Glaswarzen versehen ist, um ein kontinuierliches Rückfliessen herbeizuführen. Das Rückflussrohr *K* trägt einen seitlichen Tubus *M*, welcher den Ausgleich mit dem Atmosphärendruck bewirkt.

Beim Arbeiten mit hygroskopischen Substanzen kann ein kleines Chlorcalciumrohr in *M* zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit befestigt werden. Um dem Thermometer stets dieselbe Stellung im Siederohr zu sichern, ist es in einem eingeschliffenen Hohlstöpsel *S* mittels Asbestpapier oder Korkring befestigt. Ein Aufstehen des Thermometers auf dem Boden oder ein seitliches Andrücken an Glasteile sind zu vermeiden, da bei empfindlichen Thermometern dadurch der Stand des Quecksilbers beeinflusst wird. Im abgebildeten Apparat kommen Lösungsmittel und Dämpfe nur mit Glas in Berührung.

Wie die Zeichnung erkennen lässt, steht der Siedemantel in einem Ausschnitt der Asbestpappe *L* und ruht mit dem Boden auf einem darunter liegenden Drahtnetz. Zweckmässig schützt man denselben vor direkter Berührung mit Drahtnetz und Flamme durch Aufkleben von etwas Asbestpapier mittels Wasserglas. Auf das enge Anpassen der Asbestpappe ist besonders zu achten, um intensivere Erhitzung vom obern Teil des Apparates abzuhalten. Die ganze Vorrichtung ruht auf einem Stativring, während von einer Stativklammer der obere Teil des Siederohrs gefasst wird.

Will man nicht eine Serie von Bestimmungen einer Substanz bei verschiedenen Konzentrationen hintereinander erledigen, so wird die Skala auf dem Siederohr entbehrlich. Kommen nur Substanzen in Betracht, die Korke nicht angreifen, so können die Schliffe *S*, t_1 und *H* wegfallen und durch Korkverschlüsse ersetzt werden.

Ausführung eines Versuchs (ohne Luftmantel).

Nachdem man sich überzeugt hat, dass der untere Teil des Apparats fest am Asbestausschnitt anliegt, wird durch den Tubus *H* so viel Lösungsmittel eingefüllt, dass die Menge, 15—30 ccm, ausreichen wird, um auch nach dem Aufdestillieren in das Siederohr die untere Öffnung des Ablaufrohres *E* zu verschliessen.

a. Regulierung des Quecksilbergehalts des Thermometers.

Dieselbe kann im Apparat selbst vorgenommen werden. Die Flüssigkeit wird durch einen geeigneten Brenner zum Sieden erhitzt, so dass die Dämpfe durch *D* in das Siederohr und weiterhin zum Kühler gelangen, von wo die kondensierte Flüssigkeit durch *E* in den Siedemantel zurückgeführt wird. Nachdem sich im Siederohr so viel Flüssigkeit kondensiert hat, dass ungefähr das Quecksilbergefäss davon bedeckt ist, nimmt man die Regulierung des Quecksilbergehalts in gewöhnlicher Weise vor.

Die im Siederohr angesammelte Flüssigkeit lässt sich jederzeit wieder in den Siedemantel überführen, indem man das Rückflussrohr *K* so dreht, dass die Öffnung im Schliff auf die Wand trifft und somit von *E* abgeschlossen ist. Bei äusserer Abkühlung des Siedemantels durch Wegnehmen des Brenners und eventuell Aufblasen von Luft tritt sodann der gesamte Inhalt des Siede-

rohres *A* durch *D* nach dem Siedemantel *G* über. Hierdurch ist es ohne grossen Belang, wieviel Flüssigkeit während des Einstellens des Thermometers auf destilliert.

Um bei der Drehung des Rückflussrohres *K* ein Zusammenknicken der Kühlerschläuche zu vermeiden, werden die Rohrstutzen *x* und *y* mit der linken Hand in ihrer Lage festgehalten, während man das Rückflussrohr *K* mit der rechten Hand, unter Anfassen von *M* als Handhabe, um seine Achse dreht.

b. Siedepunkt des Lösungsmittels.

Unter der Annahme, dass das Siederohr *A* leer oder entleert ist, wird das Lösungsmittel hineindestilliert und, soweit es sich in diesem nicht verflüssigt, vom Kühler durch das Ablaufrohr *E* in den Siedemantel zurückgeführt. Je nach der Natur des Lösungsmittels dauert es verschieden lange Zeit, bis das Thermometergefäss mit Flüssigkeit bedeckt ist. Das Sieden soll so lebhaft sein, dass der Apparat bis zum Kühler ganz von Dämpfen erfüllt wird. Will man, wie z. B. bei Wasser, schneller zum Ziele gelangen, so lässt sich dieses sehr einfach durch eine Drehung des Rückflussrohres *K* und damit verbundenes direktes Zurückleiten des im Kühler kondensierten Lösungsmittels in das Siederohr bewerkstelligen.

Soll eine Serie von Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt werden, und will man Ablesungsfehler tunlichst vermeiden, so bestimmt man die Temperatur bei den verschiedenen in Betracht kommenden Flüssigkeitshöhen, ohne an der Stellung des Thermometers etwas zu ändern.

Um eine genaue Ablesung des Standes der Flüssigkeit zu erreichen, lüftet man den Stöpsel von *H*, damit durch Zutritt der äussern Luft der Atmosphärendruck hergestellt wird. Die auf dem Siedegefäss angebrachte Millimeterteilung ist am besten durch eine grosse Handlupe abzulesen.

Wie schon mehrfach erwähnt, geschieht die Ablesung des Thermometers mittels einer kleinen verschiebbaren Lupe *u*, Fig. 1, unter ganz leichtem, gleichzeitigem Anklopfen.

Starke Erschütterungen des Thermometers bringen nur Nachteile. Wenn alle Ablesungen entweder bei ansteigendem oder bei zurückgehendem Quecksilberfaden gemacht werden, ist ein Anklopfen (bei einem guten Thermometer) überhaupt kaum nötig.

c. Bestimmung des Siedepunktes der Lösung, der Konzentration etc.

Nachdem durch Zurückdrehen von *K*, sowie durch äusseres Abkühlen unter Daraufblasen von Luft bei gleichzeitigem Verschluss von *H* das Lösungsmittel in den Siedemantel zurückgeführt ist, bringt man durch den Tubus t_1 die Substanz, gewöhnlich in Pastillenform, in das Siederohr *A* und verfährt weiter nach der frühern Abhandlung[1]).

In der neuen Modifikation liegt ein Dampfstromapparat vor, welcher alle Substanzen, die von Zimmertemperatur bis 220° und darüber sieden, wofern sie nur Glas nicht angreifen, in gleicher Weise bequem zu verwenden gestattet. Bei seiner handlichen Form ist er wenig zer-

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 149 (1902).

brechlich, äusserst bequem und beansprucht die tunlich geringsten Substanzmengen. Wie ich glaube, trägt derselbe den Anforderungen des chemischen Laboratoriums in weitgehendstem Masse Rechnung.

Wie die vereinfachten Formen, Figg. 4 und 5, zu handhaben sind, ergiebt sich aus Obigem von selbst.

Inzwischen sind von anderer Seite neue Versuche gemacht worden, zweckmässige Siedeapparate zu konstruieren, die hier registriert werden mögen.

W. Ostwald und R. Luther[1]) haben in ihrem Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen für den in der vorigen Abhandlung erwähnten direkt (elektrisch) geheizten, mit Filzmantel umgebenen Apparat von Bigelow ein Weinhold-Dewarsches Vakuumgefäss als äussern Wärmeschutz empfohlen.

H. Erdmann und M. v. Unruh[2]) umgeben das durch Einleiten von Dampf geheizte Siedegefäss mit dreiwandigem Weinhold-Dewarschen Vakuumgefäss. Im allgemeinen dürfte die Vorrichtung dieselben Unbequemlichkeiten wie der Landsbergersche Apparat darbieten. Das Dewarsche Vakuumgefäss wird man besonders bei höherer Temperatur nicht gern ohne Not verwenden.

Den früher erwähnten Apparat von Riiber[3]) hat E. B. Ludlam[4]) weniger zerbrechlich zu gestalten versucht; es ist ihm aber, wie er selbst sagt, nicht gelungen, daraus einen einfachen Apparat mit Rückflusskühler zu konstruieren.

Der Vollständigkeit halber sei noch nachgetragen, dass A. Vandenberghe[5]) es als eine Neuerung an meinem Apparate für direktes Heizen ansieht, dass er an dem Siederohr Thermometer und Kühler mit Glasschliffen befestigt hat, die ich übrigens seinerzeit neben den Befestigungen mit Kork auch zur Wahl gestellt habe.

Schliesslich sind von G. Oddo[6]) an meinem Apparat für direktes Heizen kleine Änderungen angebracht worden, um ihn auch zum Abdestillieren verwenden zu können. In meinem Institut hat bereits F. Kirchhoff[7]) analoge Einrichtungen getroffen. Den Autoren der erwähnten Mitteilungen dürften zur Zeit der Veröffentlichung meine neuen Apparate noch unbekannt gewesen sein.

---

[1]) Verlag von W. Engelmann, S. 303. Leipzig 1902.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 413 (1902).
[3]) Diese Zeitschr. **40**, 129 (1902).
[4]) Journ. Chem. Soc. **81**, 1193 (1902).
[5]) Chemiker-Zeitung **19**, I, 878 (1895).
[6]) Gazzetta Chimica Italiana **32**, 97 (1902). [7]) Dissertation 1902.

II. Gefriermethode.

Ausser meinem einfachen Gefrierapparat mit Handrührer[1]) habe ich einen solchen mit elektromagnetischer Rührvorrichtung[2]) beschrieben, welcher nicht nur durch den Abschluss der Luftfeuchtigkeit ein bequemes Arbeiten mit hygroskopischen Substanzen gestattet, sondern auch für alle andern Fälle durch mechanisches, gleichmässiges Rühren in hohem Masse die Konstanz der Resultate sichert.

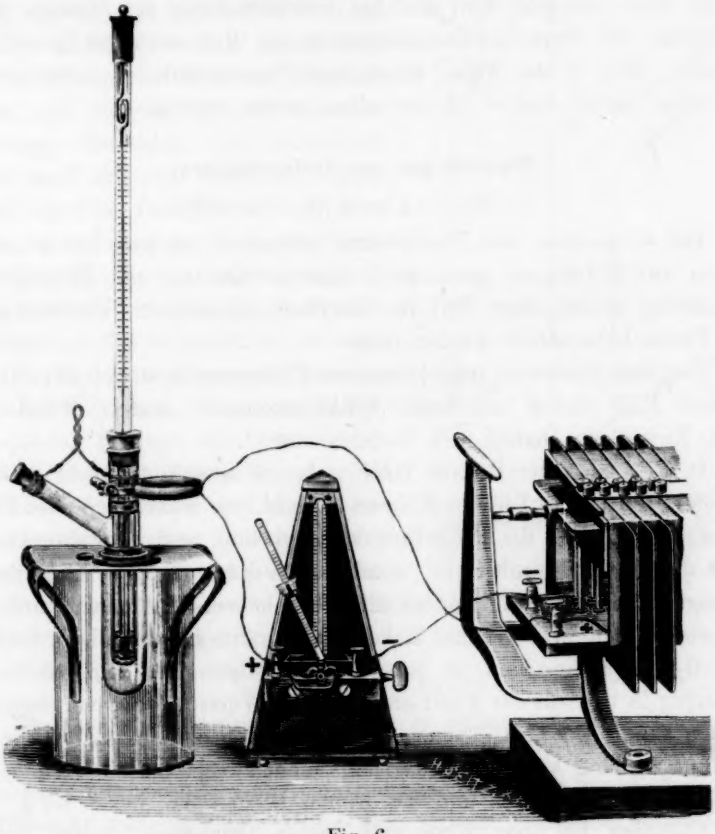


Fig. 6.
Gefrierapparat mit elektromagnetischem Rührer. Modell 1896. 1/6 wirklicher Grösse.

Wie ich aus den neuern Veröffentlichungen ersehe, ist dies Verfahren nicht in dem Masse in Aufnahme gekommen, als die bei demselben vorhandenen Vorteile erwarten liessen. Der Grund davon dürfte in der anscheinenden Kompliziertheit des Apparates und seiner

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 639 (1888); **7**, 324 (1891); **22**, 617 (1897).
[2]) Diese Zeitschr. **21**, 240 (1896).

grössern Kostspieligkeit liegen. Die ausserordentlich günstigen Erfahrungen, welche ich seit Jahren im Praktikum meines Laboratoriums mit diesem Apparate gemacht habe, haben mich immer wieder zu Versuchen veranlasst, den Apparat für den allgemeinen Gebrauch zugänglicher zu machen. Die frühere Form desselben sei in Fig. 6 nochmals vor Augen geführt. In den Rührer aus Platin ist oben ein Eisenring eingelegt, welcher durch einen von aussen wirkenden Elektromagneten in die Höhe gezogen wird und bei Unterbrechung des Stromes wieder herabfällt. Als Stromunterbrecher diente ein Metronom mit Quecksilberkontakt. Die in der Figur abgebildete Thermosäule ist nebensächlich und kann durch andere Stromquellen ersetzt werden.

Neuerungen am Gefrierapparat.

1. Rührer und Gefrierrohr.

Bei Versuchen, den Platinrührer billiger zu machen, bin ich immer wieder zur Erkenntnis gekommen, dass an dem mit der Flüssigkeit in Berührung befindlichen Teil im Interesse allgemeiner Verwendbarkeit das Platin beibehalten werden muss.

Der den Eisenkern umschliessende Platinring lässt sich aber für die meisten Fälle durch säurefestes Email ersetzen. Andere Metalle, wie Zinn, Nickel etc., haben sich nicht bewährt.

In Fig. 7 ist der Rührer *DEF* neben seinem Gefrierrohr *ABC* abgebildet. Der untere Teil des Rührers besteht, wie früher, aus zwei Platindrähten, auf denen die Rührringe befestigt sind, und zwar zweckmässig nicht durch Anlöten mit Gold[1]), sondern, um eventuell auch Ausglühen zu vertragen, was von Praktikanten mit Vorliebe versucht wird, durch Verschweissen. Die etwa 0·6 mm dicken Platindrähte sind am obern Teile auf etwa 0·4 mm ausgezogen, so dass eine Befestigung an dem emaillierten Eisenring in der aus der Figur ersichtlichen Weise bequem vorgenommen werden kann. Der mit dickem, grauem, säurefestem Emailüberzug versehene Eisenring kann im Bedarfsfall leicht ausgewechselt werden. Das Gewicht des Platinteiles und des Ringes beträgt 3·6, bezw. 6·7 g.

Nachdem bei dem Ring und seinen Öffnungen überall scharfe Kanten vermieden worden sind, ist ein Abspringen des Email kaum noch zu befürchten. Bei dem geringen Preis des Emailüberzugs verbilligt sich der Rührer[2]) gegenüber dem frühern um M 16.— und kostet jetzt M 10.— bis M 12.—.

[1]) Bei Goldlötung ist nur auf 100° zu erhitzen.

[2]) Den Emailüberzug liefert die Firma Hakenbeck u. March, Berlin, den Platinteil Heraeus in Hanau.

Die Länge des Rührers ist so zu bemessen, dass der Eisenring über den seitlichen Tubus *C* zu liegen kommt. Während die Rücksicht auf eine Verbilligung des Rührers und der Wunsch nach einem kurzen handlichen Thermometer für eine tunlichste Verkürzung des Gefrierrohrs sprechen, bestehen anderseits gegen ein zu kurzes Gefrierrohr Bedenken. Beim Versuch mit einem solchen ist im Kühlgefäss der untere Teil weniger bequem sichtbar, sodann lassen sich die im Handel befindlichen Thermometer mit langem Quecksilbergefäss schwerer verwenden, und schliesslich muss das Kühlgefäss bis an den Rand gefüllt werden. Dasselbe nicht ganz zu füllen, bietet aber die Bequemlichkeit, dass man Eis etc. hineinbringen kann, ohne einem Überlaufen mit Heber oder Pipette sogleich begegnen zu müssen.

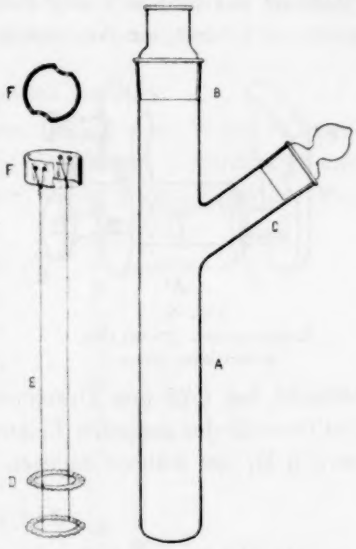


Fig. 7.
Rührer und Gefrierrohr. 1903.
Länge des Rohres ohne Stöpsel 200 mm,
Innere Weite des Rohres 24 mm.
1/3 wirklicher Grösse.

In Fig. 7 ist die meist verwendete längere Form (20 cm)abgebildet, in spätern Figuren sieht man auch kürzere Formen. Die in Fig. 7 angebrachten Glasschliffe sind nur in besondern Fällen nötig und in spätern Figuren durch Kork- oder Gummiverschlüsse ersetzt. Wie man eventuell Substanz bei Luftabschluss in das Gefrierrohr bringen kann, ist aus der Mitteilung III[1]) ersichtlich.

2. Elektromagnet.

Bei dem Elektromagneten wurde es unangenehm empfunden, dass der ringförmig gebogene Teil mit Kupferdraht nur mühsam umwickelt werden kann, besonders aber, dass der Schwerpunkt ziemlich weit vom Gefrierrohr entfernt liegt. Unter dem starken Zug hatte notwendig das Gefrierrohr zu leiden, und es kam leicht zur Bildung eines Sprunges an der Klemmstelle.

In dem, Fig. 8, abgebildeten Elektromagneten ist beiden Unbequemlichkeiten wirksam begegnet. Der Kupferdraht ist auf eine gerade Spule (*A*) gewickelt, die sehr nahe an das Gefrierrohr herangerückt ist. Gewicht und Zugwirkung erscheinen auf ein Minimum reduziert. Die

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 492—494 (1895).

Polschuhe (*B*, *C*) haben eine breite, mit Leder gefütterte Fläche, mit der sie sich an das Gefrierrohr anlegen, wodurch sich der Druck auf eine grössere Stelle desselben verteilt. Durch Bewegung der Schraubenmutter (*D*) lassen sich die Polschuhe leicht verstellen und an das Gefrierrohr anklemmen[1]) oder von demselben entfernen. Eine Führungsrinne verhindert ein Verdrehen nach der Seite.

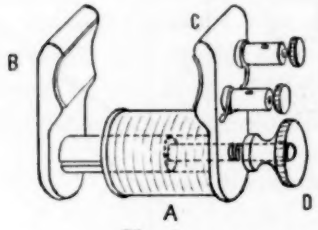


Fig. 8.
Elektromagnet. Modell 1903.
1/2 wirklicher Grösse.

Die geringen Dimensionen sind bei dem Arbeiten mit dem Elektromagneten sehr bequem, auch ist er bei gleicher Stromstärke noch etwas wirksamer als der frühere. Ein Akkumulator, ein Chromsäureelement, ein Trockenelement oder eine Gülchersche Thermosäule erscheinen als Stromquellen verwendbar. Bei etwa 2 Volt sind 2—2½ Ampère erforderlich. Der mit Seide umsponnene Kupferdraht hat 0·75 mm Durchmesser und ist in sechs Lagen gewickelt. Das Gewicht des gesamten Elektromagneten beträgt etwa 170 g. Er kostet etwa 6 M, der frühere dagegen kostete M 12.50.

3. Unterbrecher.

Als Stromunterbrecher ist früher ein Mälzelsches Musikmetronom verwendet worden, weil es überall käuflich zu haben ist und bequem allenthalben aufgestellt werden kann. Eine Unannehmlichkeit sind aber in der Praxis des Laboratoriums die seither verwendeten Kontaktquecksilbernäpfchen. Leicht wird Quecksilber verschüttet, auch ist der sich entwickelnde Quecksilberdampf unangenehm, schliesslich oxydieren sich mit der Zeit die eintauchenden Metallstifte, wodurch der Kontakt sich verschlechtert oder aufgehoben wird. Den sich herausstellenden Wunsch nach einem Platinkontakt haben auch schon W. Ostwald und R. Luther[2]) empfunden und verwenden als Stromunterbrecher eine gewöhnliche Wanduhr, deren Perpendikel unten einen Platindraht trägt, welcher abwechselnd seitlich angebrachte Platinkontakte berührt.

Die Vorteile des Platinkontakts lassen sich aber auch mit dem im chemischen Laboratorium bequemern Metronom vereinigen. Neuerdings wird dasselbe in einer sehr geeigneten kleinen billigen Ausführung von der Firma J. Weisser, Unterlenzkirch, in den Handel gebracht.

[1]) Verstärkung der Polschuhe durch Eiseneinlagen ermöglichen die Verwendung bei beliebig engem Rohr.

[2]) Physiko-chemische Messungen, S. 295. Leipzig 1902.

Die billigen Werke von Weckeruhren u. s. w. besitzen zu wenig Kraft, um bei Verwendung zum Unterbrechen Unregelmässigkeiten ganz auszuschliessen.

Bei einem kräftigen Uhrwerk lässt sich leicht auch die Einrichtung treffen, dass es ebensowohl zur Unterbrechung des elektrischen Stromes, wie zur mechanischen Bewegung des Rührers dienen kann.

a. Apparate für elektrischen Antrieb.

Aus Fig. 9 wird die Versuchsanordnung mit dem Weisserschen Metronom ersichtlich. An diesem ist die Triebfeder verstärkt und das Pendel oben verkürzt worden. Durch eine Öffnung im Deckel des Me-

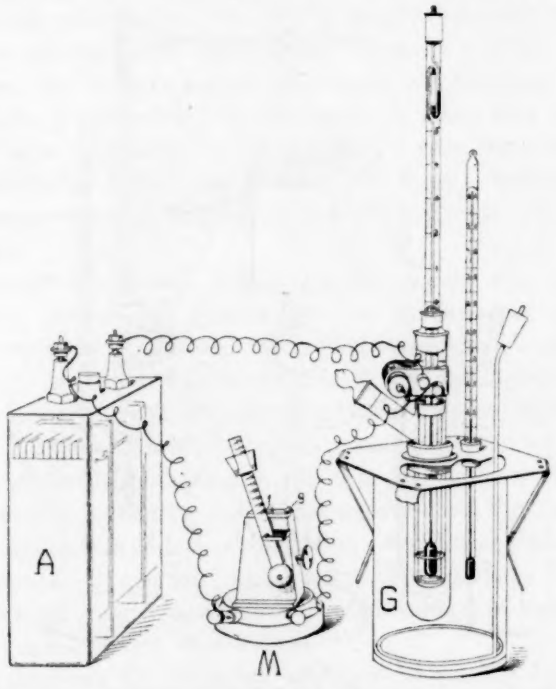


Fig. 9.
Gefrierapparat mit elektromagnetischem Rührer und neuem Metronom.
1/6 wirklicher Grösse.

tronoms ist ein mit der Feder *f* verbundener Stift hindurchgeführt, welcher vom Exzenter der Pendelachse auf und nieder bewegt wird. Bei jedesmaliger Berührung der Federn *f* und *g* erfolgt Stromschluss. Die gegenseitige Entfernung wird durch ein Stellschräubchen bei *g* reguliert. Als Stromquelle dient ein Akkumulator (*A*).

Der Kontakt der Federn *f* und *g* ist durch Platinstift, bezw. Platinplättchen gesichert und funktioniert sehr lange tadellos. Will man den Öffnungsfunken verringern, so kann dies nach Ostwald-Luther (Seite 397) dadurch geschehen, dass parallel der Unterbrechungsstelle ein elektrolytischer Kondensator geschaltet wird.

Der Strom geht nicht durch das Uhrwerk und kann daher den Gang desselben nicht nachteilig beeinflussen.

Für die nötige Stabilität sorgt ein Bleiring am Fuss.

Während der frühere Unterbrecher 20 M kostete, stellt sich der Preis des jetzigen auf etwa 8 M.

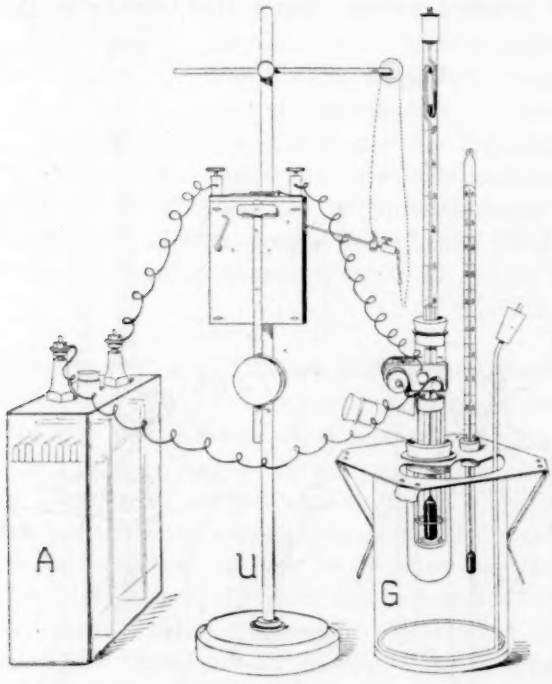


Fig. 10.

Gefrierapparat für elektromechanisches Rühren mit Uhrwerkunterbrecher. 1/6 wirklicher Grösse.

Die in Fig. 10 wiedergegebene ähnliche Anordnung hat einen Unterbrecher, dessen Uhrwerk auch mechanisches Rühren ermöglicht. So lange die Vorrichtung im einzelnen hergestellt werden muss, ist sie natürlich entsprechend teurer als die vorhin erwähnte.

Fig. 11 zeigt den Uhrwerkunterbrecher vergrössert. *a* ist das mit starker Feder versehene Triebrad, *b* das Laufrad, *c* das Steigrad, *d* der Anker. Dieser trägt rechts einen Stift, welcher bei seinem

Heben die Feder *f* gegen die Feder *g* drückt. Diese steht mit der Polklemme *h* in Verbindung und stellt den Stromschluss her, der bei der umgekehrten Bewegung des Ankers wieder gelöst wird. Durch Verschieben der Pendellinse *i* auf der Pendelstange lässt sich das Tempo der Unterbrechungen regulieren. Durch Eingreifen der Feder *k* in die Einschnitte der Pendelstange kann eine bestimmte Geschwindigkeit von einem Versuche zum andern wieder hergestellt werden. Zum Arretieren dient der Sperrhebel *l*.

b. Apparat für mechanischen Antrieb.

Den Antrieb des Steigrades *c* kann man auch bequem zum mechanischen Rühren verwenden. Wie Fig. 11 zeigt, wird durch dasselbe der Hebelarm *m* gehoben und dadurch der Hebelarm *n* nach abwärts gedrückt. Aus Fig. 12 geht hervor, wie durch ein Kettchen *o*, welches über die Rolle *p* geführt ist, die Bewegung in einen Hub des Rührers verwandelt wird. Abgleiten des Hebelarms *m* vom Steigrad hat natürlich ein plötzliches Fallen des Rührers zur Folge, wodurch, wie bei der elektromagnetischen Unterbrechung, die kräftigste Durchmischung bewirkt wird.

Der eigentliche Rührer besteht aus Platindraht von etwa 1·3 mm Durchmesser, passiert zur Vermeidung von Reibung das Glasröhrchen *u*, dessen obere freie Öffnung durch Watteverschluss noch verringert werden kann, und ist mittels einer Metallkappe und eines Karabinerhäkchens mit dem Aluminiumrührkettchen[1]) verbunden. Einfache Lösung des bequem zugänglichen Schräubchens *s* macht den Rührer frei. Durch Verschiebung der Reiterfassung *t* auf dem Hebelarm *n* lässt sich die Hubhöhe beliebig regulieren und an der angebrachten Teilung von einem Versuche zum andern sofort wiederfinden. Der Rührer bewegt sich in 10 Sekunden 15—25mal auf- und abwärts, die Hubhöhe beträgt 1 bis 3 cm. Durch Anbringen mehrerer Ringe übereinander kann man auch höhere Flüssigkeitssäulen durchrühren.

Die Aufstellung des gesamten Apparates ist aus Fig. 12 ohne weiteres verständlich. Das Gefrierrohr wird mit Kork oder Gummiring in dem Luftmantel befestigt. Natürlich kann es auch an der betreffenden Stelle durch Aufblasen zu einem Glasring erweitert werden, der durch Schlifffläche dem Luftmantel angepasst ist.

Die frühere Form des Deckels (Fig. 6) des Kühlgefässes ist bei-

[1]) Dieselben sind als Zwickerkettchen in jedem optischen Geschäft käuflich und empfehlen sich durch ihre grosse Geschmeidigkeit.

behalten; die an den vier Ecken mit starken Kupferstiften festgenieteten Messingstreifen q gestatten ein Aufpassen auf Kühlgefässe verschiedener Weite auch dann, wenn, wie bei Bechergläsern, die Wand nach oben

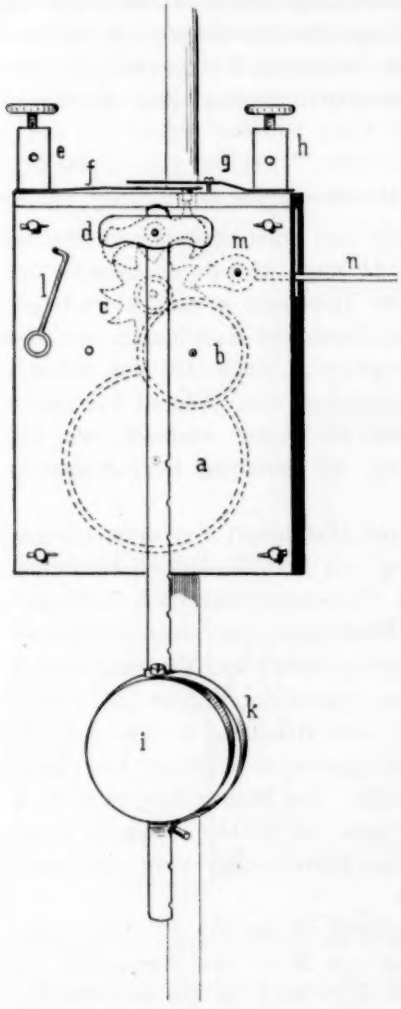


Fig. 11.
Uhrwerk für elektromechanisches und mechanisches Rühren. 1/2 wirklicher Grösse.

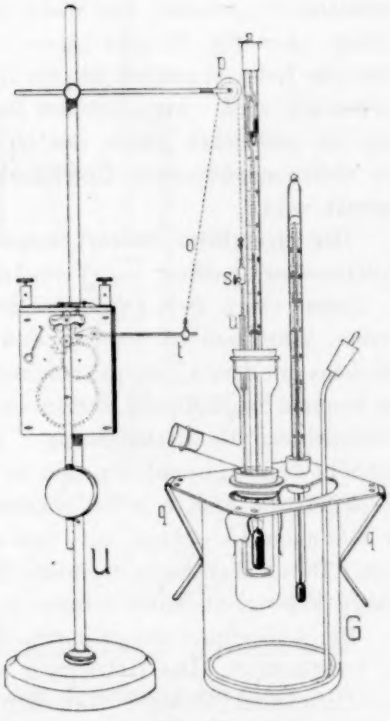


Fig. 12.
Gefrierapparat für mechanisches Rühren. Modell 1903. 1/6 wirklicher Grösse.

geschweift ist. Der längere Ausschnitt im Deckel dient, ausser zum Durchtritt des Aussenrührers, an der erweiterten Stelle zum Eintauchen des innern Gefrierrohrs behufs direkter Abkühlung.

4. Impfen.

Um das Gefrieren unterkühlter Flüssigkeit bei beliebiger Temperatur einzuleiten, habe ich früher[1]) die mit dem Namen Impfstift belegte Vorrichtung beschrieben, welche im wesentlichen darin besteht, dass man an das eine Ende eines beiderseits offenen Glasrohrs Lösungsmittel bringt, um es dort gefrieren zu lassen, und sodann nach Heben des Rührers die am untern Teile desselben befindliche unterkaltete Flüssigkeit mit der festen Substanz des sogenannten Impfstiftes in Berührung bringt.

Die Anwendung dieses Impfstiftes setzt voraus, dass der Rührer rasch so hoch gehoben werden kann, dass man im stande ist, den untern Teil desselben vom Tubus des Gefrierrohrs aus mit dem Impfstift zu erreichen.

Bei Anwendung der elektromechanischen und der mechanischen Rührvorrichtung wird das Einimpfen zweckmässiger in folgender Weise bewirkt: Man benetzt in einem starkwandigen Probierrohr kleine runde Stickperlen von 2·5—3 mm Durchmesser aus Glas mit dem flüssigen Lösungsmittel, evakuiert eventuell, um die Fadenöffnung damit zu füllen, entfernt den etwaigen Überschuss desselben durch Abgiessen und kühlt nun im äussern Gefriergefäss oder besser kräftiger in einem besondern Gefäss das Lösungsmittel bis zum Erstarren ab. Zum Einimpfen werden mit einem Glasrohr, Glasstab oder Holzstab einige Perlen abgelöst und durch den Tubus des Gefrierrohrs in dieses eingeführt. Auch bei Substanzen, die unter Zimmertemperatur schmelzen, wird durch die Glaswand der Perle die in deren Fadenöffnung vorhandene geringe Menge fester Substanzen vor dem Schmelzen bewahrt. Man hüte sich vor Verunreinigung der Impfperlen mit Kältemischung oder Kühlflüssigkeit.

Zur Ausführung der Versuche.

a. Mit elektromagnetischem Rührer.

Bei Anwendung der, bisher unübertroffenen, elektromagnetischen Rührvorrichtung und von genügend langen, flexiblen Leitungsdrähten oder besser Schnüren ist das Gefrierrohr fast ebenso beweglich und ebenso bequem zu handhaben, wie bei dem einfachen Apparat mit Handrührer. Um zu Tage getretene Zweifel zu beheben, mag die Ausführung eines Versuchs etwas eingehender als früher beschrieben werden. Unter der beispielsweisen Annahme, dass es sich um wässrige Lösungen handelt, wird das Kühlbad aus einer Mischung von Wasser und Eisstückchen

[1]) Diese Zeitschr. **7**, 330 (1891).

hergerichtet und so viel Kochsalz, bezw. konzentrierte Kochsalzlösung hinzugefügt, dass beim Umrühren die Temperatur 2—3° unter der zu erwartenden Gefriertemperatur des Untersuchungsobjektes liegt. Um die Wärmeabgabe des Kühlbades nach aussen zu verhindern, umgibt man dasselbe zweckmässig mit einer starken Umhüllung von Filz; die Flüssigkeitsmischung muss bei kurzem Gefrierrohr bis nahe unter den Verschlussdeckel des Kühlbades reichen und ist entsprechend dem fortschreitenden Schmelzen des Eises nach eventuellem Abhebern durch Zusatz von Kochsalz, bezw. Eis und Rühren möglichst (jedenfalls innerhalb 1°) konstant zu halten. In das gereinigte trockene Gefrierrohr wird stets nur so viel Flüssigkeit einpipettiert oder eingewogen, dass dieselbe über das Quecksilbergefäss des Thermometers reicht. Dabei ist vorausgesetzt, dass der untere Teil des Thermometers nicht auf dem Boden aufsteht, sondern sich mindestens einige Millimeter über demselben befindet.

In meiner letzten Mitteilung habe ich die Flüssigkeitsmengen zu 10 g, bezw. ccm angegeben, um bei Herstellung von Lösungen das Ausrechnen des Prozentgehaltes zu ersparen; Thermometer mit kurzem, ca. 2 cm langen Quecksilbergefäss[1]) gestatten aber schon Versuche mit 5 g, bezw. ccm Flüssigkeit. Bei dem Vergleich der Gefrierpunkte verschiedener Flüssigkeiten ist stets dieselbe Menge Flüssigkeit zu verwenden. Nach Einführung des Rührers muss das Thermometer mit Kork immer in derselben Weise befestigt werden, so dass es in gleichem Masse in die Flüssigkeit eintaucht. Dieses hat keine Schwierigkeit, wenn das Thermometer fest im Kork sitzt, und dieser bei gutem Schluss im Gefriergefäss stets gleich tief, am besten bis zu einer angebrachten Strichmarke, in dieses eingesetzt wird. Selbstverständlich ist die Quecksilberkugel in die Mitte des Gefrierrohrs zu stellen, so dass ein Schleifen des Rührers an derselben nicht stattfinden kann. Jeder äussere Druck auf das Quecksilbergefäss beeinflusst den Stand des Thermometers. Statt der beiden Korke, bezw. Gummistöpsel am Gefriergefäss lassen sich natürlich auch eingeschliffene Glasstopfen, Fig. 7, verwenden.

Vor der Bestimmung des Gefrierpunktes der Flüssigkeit setzt man den elektromagnetischen Rührer in Betrieb, so dass auf ungefähr 10 Sekunden 15 Hin- und Herbewegungen des Rührers kommen. Durch kleine Verschiebungen des Thermometers dürfen merkbare Temperaturveränderungen nicht hervorgebracht werden, sonst ist durch schnelleres Rühren ein besserer Temperaturausgleich herbeizuführen. Hin- und Herschieben des Elektromagneten ermöglicht ohne Schwierigkeit die Hubhöhe so einzustellen, dass der obere Ring des Rührers beim Heben

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 673 (1894).

noch in der Flüssigkeit bleibt, aber die Oberfläche fast erreicht wird. Um bei Anwendung des Uhrwerkunterbrechers nicht durch unnötige Bewegungen des Hebels *n* gestört zu werden, setzt man ihn während des elektromagnetischen Rührens durch Beschweren ausser Tätigkeit, indem man die Klemmschraube des Zugkettchens wie in Fig. 10 daran befestigt, ohne das Kettchen zu spannen.

Nun nimmt man, um den Gefrierpunkt zu ermitteln, das Siederohr aus dem äussern Luftmantel heraus und taucht es während ständigen Rührens durch den erweiterten Ausschnitt im Deckel des Kühlgefässes direkt in die Kühlflüssigkeit ein. Sinkt die Temperatur im Gefriergefäss auf mehr als etwa 0·5° unter die zu erwartende Gefriertemperatur, ohne dass das Thermometer durch Wiederansteigen ein beginnendes Gefrieren anzeigt, so wird dies durch Einimpfen eingeleitet. Alsbald beginnt der Quecksilberfaden zu steigen, erst lebhafter, dann sich verlangsamend, um endlich ein Maximum zu erreichen, bei dem er einige Zeit konstant bleibt. Diese Maximaltemperatur liest man als Gefrier- oder Schmelzpunkt ab.

Wird der Versuch mit reinem Lösungsmittel ausgeführt, so bleibt die Temperatur auch nach vermehrter Eisbildung konstant; liegt aber eine Lösung vor, so vergrössert sich durch Eisabscheidung deren Konzentration, was eine Erniedrigung des Gefrierpunktes und somit einen Rückgang des Thermometers zur Folge haben muss.

Nachdem in dieser Weise der angenäherte Gefrierpunkt bekannt geworden ist, nimmt man das Gefrierrohr aus dem Luftmantel, lässt das abgeschiedene Eis durch die Aussentemperatur oder durch Handwärme völlig auftauen, setzt dann sofort das Gefriergefäss wieder in den Luftmantel ein und schreitet zur neuen Ausführung eines Versuches unter genauer Einhaltung einer bestimmten Temperatur für das Einimpfen (gewöhnlich 0·5—1° Unterkühlung). Zur Ausschaltung von subjektiven Fehlern ist es zweckmässig, noch zwei derartige Versuche folgen zu lassen, und im Fall, dass die Resultate derselben innerhalb eines $^1/_{100}{}^0$ übereinstimmen, das Mittel aus den drei Ablesungen zu nehmen.

Die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung wird nur dann sicher erhalten, wenn man, wie erwähnt, unter den ganz genau gleichen Bedingungen, am besten vor und nach der Untersuchung der Lösung den Gefrierpunkt des Lösungsmittels, also in obigen Falle von Wasser bestimmt.

Handelt es sich um den Gefrierpunkt von fertigen, von der Natur gelieferten Lösungen, Milch, Blut, Harn etc. so wird man zu überlegen haben, ob der Nullpunkt des Thermometers mit luftfreiem oder mit solchem Wasser bestimmt werden soll, welches an der Luft ganz oder

zum Teil mit derselben gesättigt ist. Gelöste Gasmoleküle erniedrigen den Gefrierpunkt natürlich ebenso, wie gelöste Moleküle anderer Substanzen. Ist das Untersuchungsobjekt bereits einige Zeit mit der Luft in Berührung gewesen, so ist es zweckmässig, auch die Bestimmung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels mit solchem Material auszuführen, welches an der Luft gestanden hat. Führt man den Versuch so aus, dass nach Bestimmung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels, durch Auflösen von Substanz, die Lösung im Gefrierrohr hergestellt wird, deren Gefrierpunktsbestimmung sich unmitelbar anschliesst, so erscheint es am zweckmässigsten, ein Lösungsmittel zu verwenden, welches nicht besonders von Luft befreit worden ist. Man muss nicht denken, dass bei Verwendung von ausgekochtem Material immer die zuverlässigern Werte erhalten werden, da unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen während der Gefrierversuche das Objekt mit Luft in Berührung bleibt.

Bei Anwendung des elektro-magnetischen Rührers kann man das Gefriergefäss leicht evakuieren, dabei würde aber zu berücksichtigen sein, dass bei erheblicher Änderung des äussern Druckes die Angaben des Thermometers sich bemerkenswert ändern, und dass auch der Gefrierpunkt von dem äussern Druck nicht unabhängig ist.

b. Mit mechanischem Rührer.

Verwendet man nicht den elektro-magnetischen Rührer, sondern den mechanischen Rührer, welcher durch den Stopfen des Gefrierrohrs neben dem Thermometer nach aussen tritt, so findet natürlich ständige Diffusion der Aussenluft in das Gefrierrohr statt. Die innern Teile desselben, welche unter dem Taupunkt liegen, werden sich bald mit Wasser beschlagen und dem Inhalt des Gefriergefässes Wasser, bezw. Eis zuführen. Für wässrige Lösungen kommt nur der sich daraus ergebende meist unwesentliche Fehler einer Konzentrationsänderung in Betracht; für nichtwässrige Lösungsmittel, welche ein Abkühlen des Gefriergefässes unter den Taupunkt verlangen, sowie für hygroskopische Flüssigkeiten ist die Luftfeuchtigkeit eine beträchtliche Fehlerquelle.

Tempo und Hubhöhe sind auch bei dem mechanischen Rührer sehr leicht regulierbar und nach den obigen Gesichtspunkten einzustellen.

Genauigkeit der Resultate und Steigerung derselben.

Bei der Konstruktion meines Apparates ist zunächst nur angestrebt worden, die Genauigkeit zu erzielen, welche für den Chemiker bequem und mit geringen Substanzmengen erreichbar ist. Bei Anwen-

dung eines $^1/_{100}{}^0$-Thermometers, wie ich es empfohlen habe, lassen sich zwar $^1/_{1000}{}^0$ noch gut ablesen, die übrigen Fehlerquellen bedingen aber, dass die Genauigkeit über 0·005—0·01° nicht gesichert erscheint.

Von anderer Seite ist versucht worden, die Genauigkeit aufs äusserste zu steigern. Die Anwendung der beschriebenen Apparate ist aber für chemische, medizinische und andere Zwecke gewöhnlich direkt nicht möglich, da zu grosse Substanzmengen (100 ccm und mehr Flüssigkeit) beansprucht werden.

Immerhin ist es angängig, auch bei meinem Apparat mit kleinen Dimensionen Nutzanwendung von den ermittelten Vorsichtsmassregeln zu machen. Besonders Nernst und Abegg[1]) haben den Einfluss, welchen die Temperatur des Kühlbades auf den Gefrierpunkt ausübt, eingehend studiert und sind dabei zu dem Resultat gelangt, dass der wahre Gefrierpunkt einer Flüssigkeit am sichersten erhalten wird, wenn er bei der sogenannten Konvergenztemperatur liegt, die sich im Gefrierrohr durch Wirkung des Abkühlens und Rührens von selbst einstellt, auch wenn ein Gefrieren nicht stattfindet.

Bezeichnet man mit:

T^0 die wahre Gefriertemperatur,
t^1 die scheinbare Gefriertemperatur, welche beobachtet ist,
t^0 die Konvergenztemperatur,

so besteht die Beziehung:

$$T^0 = t^1 + \frac{k}{K}(t^1 - t^0).$$

Diese Formel führt deutlich vor Augen, dass die beobachtete Gefriertemperatur t^1 der wahren Gefriertemperatur T^0 umso näher liegen muss, je weniger die Konvergenztemperatur unter dem Gefrierpunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit liegt.

k und K sind Konstanten. Von diesen bringt k die Geschwindigkeit zum Ausdruck, mit der die Temperatur zwischen Kältemischung und dem Inhalt des Gefrierrohrs sich ausgleicht. Oberfäche und Form des Gefriergefässes, Dicke des Luftmantels, Kapazität und Leitvermögen für Wärme u. s. w. werden bestimmend für dieselbe sein. Die andere Konstante K ist ein Ausdruck für die Geschwindigkeiten, mit denen sich die ausgeschiedenen Eiskristalle und der flüssige Teil des Gefrierrohrs ins Gleichgewicht setzen. Dieses wird umso rascher geschehen, je mehr feste Substanz ausgeschieden wurde, je feiner verteilt dieselbe

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 681 (1894); vergl. Nernst, Theoret. Chemie (2. Aufl.), S. 254. Stuttgart 1898.

ist, und je inniger durch Rühren die Berührung mit der Flüssigkeit wird. Offenbar wird durch die Vergrösserung von K gegenüber k die beobachtete Gefriertemperatur der wahren Gefriertemperatur genähert.

Daraus ergibt sich, dass man ausser für Verminderung der Wärmeableitung durch den Luftmantel auch für die hinreichende Ausscheidung fein verteilten Eises Sorge zu tragen hat, was am besten dadurch geschieht, dass bei stetigem Durchrühren auf etwa 0·5—1·0° unterkühlt und dann durch Einimpfen das Gefrieren eingeleitet wird. Praktisch gestaltet sich dadurch die Präzisionsbestimmung des Gefrierpunktes wie folgt:

a. Bestimmung der Konvergenztemperatur.

Man verwendet ein Kühlbad, dessen Temperatur je nach der Aussentemperatur 1—2° unter dem voraussichtlichen Gefrierpunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit liegt, und bestimmt die Temperatur, bei der sich das Thermometer unter ständigem Rühren ohne Impfen einstellt. Dieselbe sei z. B. — 1·2°. Nun bringt man die Flüssigkeit durch Einimpfen zum Gefrieren; letzteres soll bei — 0·5° stattfinden. Da somit die Konvergenztemperatur um 0·7° unter der Gefriertemperatur liegt, ist die Temperatur des Kühlbades um annähernd 0·7° zu erhöhen.

b. Genaue Bestimmung des Gefrierpunktes.

Man kühlt nach völligem Wiederauftauen der Eisausscheidung in einem besondern Kühlbade auf eine genau bestimmte Temperatur ab, die z. B. 1·5° unter dem Gefrierpunkt liegt, bringt sodann das Gefäss in den Luftmantel zurück und impft bei ständigem Rühren, nachdem die Unterkühlung von z. B. 1° erreicht ist, feste Substanz ein. Sofort steigt das Thermometer an und stellt sich sehr nahe bei der wahren Gefriertemperatur lange andauernd konstant ein.

Da rasches Rühren kleinere Kristalle erzeugt und mehr Wärme produziert, muss für dasselbe Resultat gleichartiges Rühren, bei dem auch die gleiche Hubhöhe zu berücksichtigen ist, gesichert sein. Natürlich ist auch, wie schon oben erwähnt, darauf zu achten, dass das Thermometer nicht mit dem Rührer oder der Glaswand in Kontakt kommt und bei zwei Versuchen gleich weit in die Flüssigkeit eingesenkt ist, da schon der verschiedene hydrostatische Druck sich bei sehr genauen Versuchen bemerkbar machen kann. Schwankungen des Atmosphärendrucks können in besondern Fällen ebenfalls in Betracht gezogen werden. Einer Korrektur bedarf das Resultat noch deshalb, weil durch Ausscheidung von Lösungsmittel eine Konzentrierung der Lösung erfolgt. Kennt man die Überkühlung, bei welcher das Einimpfen statt-

fand, in Celsiusgraden (c), die spezifische Wärme der Flüssigkeit (s) und die latente Schmelzwärme (w), so erhält man nach der Formel $\frac{c.s}{w}$ den Bruchteil der Flüssigkeit, welcher sich als Eis ausgeschieden hat. Bei wässrigen Lösungen beträgt derselbe $^1/_{80}$ für jeden Grad, und wäre daher die Konzentration in obigem Beispiel für die Berechnung um $^1/_{80}$ erhöht anzunehmen.

Wenn eine Flüssigkeit starke Unterkühlung zulässt, hat man die Möglichkeit, den Versuch bei verschiedenen Unterkühlungen zu machen und entsprechende Korrekturen für Eisabscheidungen anzubringen. Viele Flüssigkeiten neigen aber nicht zur Unterkaltung und beginnen zu erstarren, wenn die Flüssigkeit eben oder doch nur wenige Zehntelgrade unter den Gefrierpunkt abgekühlt wird. In diesem Falle ist darauf zu achten, dass die Konvergenztemperatur nicht zu nahe beim Erstarrungspunkte der Substanz, sondern $1—2^0$ tiefer liegt. Unter ständigem Rühren wird unter Anwendung des Luftmantels das Gefriergefäss abgekühlt, bis das Thermometer nach anfänglichem Sinken unter den Gefrierpunkt bis zum Maximum wieder angestiegen ist. Die bei diesem Verfahren begangenen Fehler eliminieren sich, wenn man zunächst das Lösungsmittel, dann die Lösung in genau gleicher Weise behandelt, also im Kühlbad von genau derselben Temperatur unter gleichmässigem Rühren und Einhalten derselben Erstarrungstemperatur.

Um letzterer Bedingung zu genügen, muss bei zufälliger Verzögerung der Kristallisation geimpft werden.

Für die Praxis kommt es in Betracht, dass bei kälterer Aussenflüssigkeit der Versuch sich in kürzerer Zeit erledigen lässt und durch ganz gleichartiges Arbeiten mit dem Lösungsmittel und der Lösung die Fehler sich grossenteils eliminieren lassen. Je weiter aber die Konvergenztemperatur unter den Gefrierpunkt sinkt, desto schwerer lassen sich naturgemäss Fehler vollkommen vermeiden. Für verschiedene Lösungsmittel gilt das nicht in gleichem Masse. Während z. B. bei Phenol durch niedrige Aussentemperatur die Resultate bald unbrauchbar werden, kommt es bei wässrigen Lösungen auf ein paar Grade nicht so sehr an, wenn nicht die grösste Genauigkeit verlangt wird. Die Abweichung der Konvergenztemperatur um 2^0 bedingt hier erst einen Fehler von etwa $0{\cdot}001—0{\cdot}002^0$. Übrigens hängen diese Fehler nicht nur von der Natur des Lösungsmittels ab, sondern auch von der Natur des gelösten Körpers. Nichtelektrolyten, z. B. Rohrzucker, Alkohol, geben gewöhnlich grössere Abweichungen als Elektrolyte, z. B. Chlornatrium.

Dies ist hauptsächlich durch die verschiedene Art der Eisausscheidung und die damit verbundene Änderung von K bedingt.

Herstellung konstanter Aussentemperaturen.

a. Kryohydrate.

An Stelle der äussern Kühlflüssigkeit mit veränderlicher Temperatur können Kryohydrate mit konstanter Temperatur verwendet werden. Für wässrige Flüssigkeiten sind die folgenden empfohlen worden:

Eis und Alaun	Temperatur	0·47°	unter 0°
„ „ Natriumsulfat	„	0·7 °	
„ „ Kaliumdichromat	„	1·0 °	
„ „ Kaliumsulfat	„	1·5 °	
„ „ Kupfersulfat, „ „ Eisensulfat	„	2·0 °	
„ „ Kaliumnitrat	„	3·0 °	
„ „ Zinksulfat	„	5·0 °	
„ „ Strontiumsulfat	„	6·0 °	
„ „ Baryumchlorid	„	7·0 °	

Das diese Mischungen enthaltende Gefäss wird (natürlich ohne Filzmantel) zweckmässig in ein grösseres gestellt, worin sich Kältemischung befindet, deren Temperatur einige Grade niedriger ist. Wie die Praxis lehrt, gewöhnt man sich übrigens sehr leicht daran, auch ohne Anwendung von Kryohydrat die äussere Kühltemperatur innerhalb einiger Zehntelgrade konstant zu erhalten.

b. Kühlung mit flüssiger Luft.

Als äussere Kühlflüssigkeit steht neuerdings auch die flüssige Luft zur Verfügung, welche gestattet, selbst Flüssigkeiten mit sehr niedrigen Gefriertemperaturen für die Gefriermethode als Lösungsmittel zu verwenden. R. Rothe[1]) hat in der physikalisch-technischen Reichsanstalt konstante Temperaturbäder bis — 140° in folgender Weise hergestellt. Ein Weinhold-Dewarsches Gefäss wird zum Teil mit flüssiger Luft gefüllt, in diese taucht man ein entsprechend kleineres Weinhold-Dewarsches Gefäss, welches mit Petroläther beschickt ist. Dieser wird langsam durch die Flüssigkeit bis gegen — 140° abgekühlt. Um Bäder von beliebig höherer Temperatur zu erhalten, wird der Petroläther bis auf diese Temperatur angewärmt. Zu diesem Zwecke führt man einen Ringrührer ein, dessen Ring mit Konstantanband umwickelt ist und durch Zuleitung von Elektrizität auf beliebige höhere Temperatur gebracht werden kann.

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **22**, 15 (1902).

O. Ruff und G. Fischer[1]) bringen zur Herstellung eines Kühlbades in ein weites Dewarsches Gefäss Petroläther und tauchen in diesen zweimal U-förmig gebogene, sich allmählich erweiternde Röhren, durch welche mittels des Luftstroms eines Gasometers flüssige Luft in beliebiger Menge durchgepresst wird.

Für die Kühlung mit flüssiger Luft hat sich, soweit meine Versuche reichen, auch die folgende Vorrichtung als brauchbar erwiesen.

Das Gefrierrohr *A* (Fig. 13) von gewöhnlicher Form wird mittels Kork- oder Filzring in den Hohlmantel *B* eingesetzt, welcher seitlich den Tubus *C* mit Glashahn trägt. Der Hohlmantel ist seinerseits mittels Kork-, bezw. Filzring an das Dewarsche Gefäss *D* befestigt, welches in dem mit Tuch ausgefütterten Holzfuss *E* befestigt ist. Die flüssige Luft wird in den Zwischenraum *F* gebracht und erfüllt denselben bis zum Niveau der Flüssigkeit im Gefrierrohr. Gefriert die in diesem befindliche Flüssigkeit bei sehr niedrigen Temperaturen, so füllt man den Hohlmantel *B* mit gewöhnlicher Luft. In diesem Zustande wird durch die flüssige Luft die Wärme der Gefrierflüssigkeit rasch entzogen. Wird aber der Hohlmantel durch Auspumpen mehr und mehr evakuiert, so nimmt damit die Wärmeleitung ab, und die Abkühlung der Gefrierflüssigkeit wird verlangsamt. Dadurch kann man in sehr weiten Grenzen die Konvergenztemperatur ändern und genaue Gefrierpunktsbestimmungen auch bei Anwendung von relativ hochschmelzenden Flüssigkeiten, wie Wasser, Benzol, erzielen. Die flüssige Luft bietet als Kühlmittel gegenüber den Kältemischungen den Vorzug sehr bequemer Handhabung und der völligen Durchsichtigkeit des Apparats. Als Thermometer für Temperaturen unter dem Erstarrungspunkt des Quecksilbers lassen sich Pentanthermometer verwenden. Beim

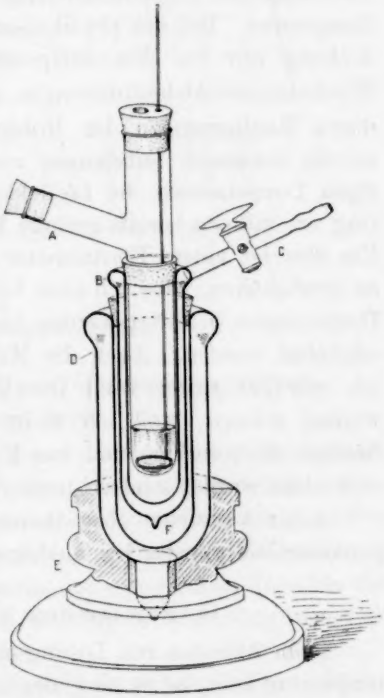


Fig. 13.
Gefrierapparat für flüssige Luft.
1/4 wirklicher Grösse.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 432 (1903).

Arbeiten mit denselben werden allerdings viel leichter fehlerhafte Resultate erhalten, als beim Gebrauch von Quecksilberthermometern. Pentan adhäriert an den Kapillarwandungen und wird mit dem Fallen der Temperatur dickflüssiger. Um ein möglichst vollständiges Ablaufen von den Kapillarwänden zu sichern, ist es deshalb notwendig, die Abkühlung langsam vor sich gehen zu lassen. Sodann ist der Meniskus nicht so scharf abzulesen, als beim Quecksilber und erscheint bei niedrigen Temperaturen leicht deformiert. Aus den erwähnten Gründen sind die Kapillaren weiter zu wählen als beim Quecksilberthermometer. Die im Handel befindlichen Instrumente sind Stabthermometer und besitzen Teilungen nach ganzen Graden von 0° bis —200°. In Folge der ungleichmässigen Zusammenziehung verringert sich die Gradlänge mit der Temperatur. Bei der physikalisch-technischen Reichsanstalt findet eine Aichung nur bei den Temperaturen 0°, —79°, —190° statt. Bei Molekulargewichtsbestimmungen aicht man am zweckmässigsten selbst durch Bestimmungen der Molekular- und Gefrierpunktserniedrigungen mittels bekannter Substanzen von normalem Verhalten. Da bei niedrigen Temperaturen die Löslichkeit von Substanzen bisweilen nur gering ist, müssen bereits geringe Depressionen abgelesen werden können. Um dies bei einem Thermometer mit einer Teilung nach ganzen Graden zu ermöglichen, habe ich eine Vorrichtung konstruiert, welche auf dem Thermometer befestigt werden kann. Dieselbe wird später genauer beschrieben werden. Auch die Mitteilung des Versuchsmaterials behalte ich mir für später vor. Die Versuche haben vielfach unterbrochen werden müssen, weil ich nicht über eine Maschine zur Herstellung flüssiger Luft verfüge und von Berlin aus solche bis vor kurzem nicht verschickt wurde, sondern persönlich besorgt werden musste.

Auch Versuche über thermoelektrische Messungen von Gefrierpunktserniedrigungen bei niedrigen Temperaturen sind im Gange.

C. Erwärmung über Lufttemperatur.

Beim Arbeiten mit Lösungsmitteln, deren Schmelzpunkt über Lufttemperatur liegt, ist es bisweilen zweckmässig, statt der äussern Flüssigkeit die Dämpfe konstant siedender Flüssigkeiten zu verwenden. In diesen Fällen werden die in Fig. 14 abgebildeten Dampfentwickler erwünscht sein, welche aus meinen frühern Dampfmänteln des Siedeapparates hervorgegangen sind. Von diesen unterscheiden sie sich nur dadurch, dass die Heizfläche nicht durchbrochen ist, und das innere hier unten geschlossene Rohr, welches zum Aufnehmen des Gefrierrohrs dient, bereits im Dampfraum endigt.

Bei der Vervollkommnung der Apparate hat mich mein Privatassistent, Herr Dr. Gruschwitz, wieder aufs wertvollste unterstützt.

Die mechanischen Teile der Apparate sind unter Mitwirkung des Institutsmechanikers G. Hildebrandt von Mechaniker W. Petzold, Leipzig-Kleinzschocher, ausgeführt; dieser hat den Elektromagneten als Gebrauchsmuster angemeldet.

Geliefert werden die Apparate ausser durch die Genannten durch Vermittlung der Firmen O. Pressler, Brüderstrasse 39; F. O. R. Götze, Härtelstrasse 4; F. Hugershoff, Carolinenstrasse 13 in Leipzig; der Firma C. Richter, Berlin N., Johannisstrasse 14/15; sowie der Firma Dr. Siebert & Kühn in Cassel.

Zur Vermeidung von Verwechslungen sind die Teilstücke eines Apparates mit der gleichen Nummer zu versehen.

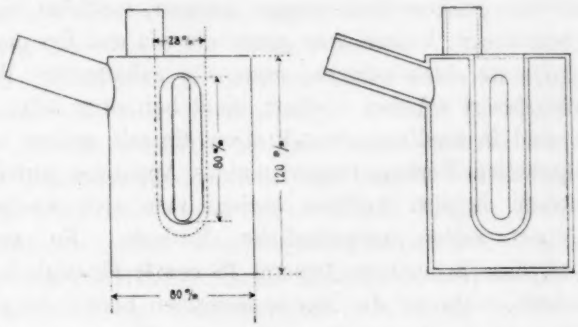


Fig. 14.
Dampfentwickler. 1/4 wirklicher Grösse.

III. Neuere Kritik über meinen Gefrierapparat von medizinischer Seite.

Bald nach der Veröffentlichung meines ersten einfachen Gefrierapparates (1888), hat derselbe wegen der durch ihn gebotenen Möglichkeit, mit kleinen Flüssigkeitsmengen schnell und bequem Resultate zu erhalten, bald allgemeinere Verwendung gefunden. Besonders in der Medizin erwies sich die Bestimmung des osmotischen Druckes der physiologischen Flüssigkeiten aus den Gefrierpunktserniedrigungen als ausserordentlich wichtig.

Im Jahre 1900 bezeichnet H. Köppe[1]) in seinem Buche: „Physikalische Chemie in der Medizin", nach einer ausführlichen Beschreibung meines einfachen Apparats denselben als denjenigen, mit welchem die zahlreichsten Bestimmungen des osmotischen Druckes ausgeführt worden sind. H. Friedenthal[2]) hat meinen einfachen Apparat dadurch noch zu vereinfachen gesucht, dass er den Luftmantel fortlässt. Dadurch

[1]) Wien, A. Hölders Verlag 1900.
[2]) Centralblatt für Physiologie **13**, 484 (1899).

wird der Wärmeausgleich zwischen Kühlbad und Untersuchungsflüssigkeit natürlich sehr beschleunigt und somit die Operation abgekürzt. Durch eine starke Vergrösserung von k in der obigen Gleichung von Nernst-Abegg findet aber eine Entfernung vom wahren Gefrierpunkte statt, die sich leicht in einer Inkonstanz des Resultats ausspricht.

In einem jüngst erschienenen Werke von H. J. Hamburger[1]: „Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften" zugleich „Lehrbuch physikalisch-chemischer Methoden", ist mein einfacher Apparat als der geeignetste für medizinische Untersuchungen bezeichnet. Da sich in der Medizin immer mehr der Wunsch herausstellte, die Gefrierpunktserniedrigungen genauer, tunlichst bis auf $^1/_{1000}{}^0$ sicher, zu bestimmen, konnte man natürlich von den Resultaten meines einfachen Apparats, insbesondere, wenn die anhaftenden Fehler noch subjektiv vergrössert wurden, vielfach nicht befriedigt sein.

Leider sind in medizinischen Kreisen die seit meiner ersten Publikation mitgeteilten Verbesserungen meines Apparates durchaus unbekannt geblieben, in den Kritiken bezieht man sich wenigstens ausschliesslich auf meine ursprüngliche Methode. So meint z. B. Hamburger, dass in meinem Apparat 18 ccm[2]) Flüssigkeit verwendet werden müssten, während die Menge derselben bereits längst von mir durch Verkürzung des Quecksilbergefässes am Thermometer bis auf 10 und 5 ccm herabgemindert ist.

Verwendet man gröber geteilte Thermometer (mit $^1/_{50}$, $^1/_{20}$, $^1/_{10}$ Gradteilung), so kann entsprechend das Quecksilbergefäss und das Gefrierrohr von geringerm Durchmesser genommen werden, wodurch zum Bedecken des Thermometergefässes weniger Flüssigkeit nötig wird. Geht man aber über eine gewisse Grenze hinaus, werden die Genauigkeit der Ablesung und die Konstanz der Temperatur zu sehr herabgesetzt.

Unter anderm gibt Hamburger an, dass ich statt des Einwerfens von Eiskristallen die Lösung mit scharfen Platinschnitzeln beschicke, während von mir bereits im Jahre 1891 das Einleiten des Kristallisierens mit Impfstift beschrieben und empfohlen worden ist. Auch meint derselbe Autor, dass das Rühren bei meinem Apparat nicht mechanisch, also nicht vollkommen regelmässig und mit derselben Intensität geschehe, so dass die Konvergenztemperatur in verschiedenen Versuchen nicht als gleich angesehen werden dürfe. Seit 1896, wo ich den Apparat mit elektromagnetischem Rührer beschrieben habe, ist aber der Handrührer aus meinem Institut fast ganz verdrängt. Wenn Hamburger (Seite 95) zu dem Schluss kommt, dass man trotz der Mängel

[1]) Wiesbaden, Bergmanns Verlag 1902. [2]) Seite 91.

den Beckmannschen Apparat gern weiter verwenden werde und dies auch unbedenklich tun könne, wenn man nur möglichst immer auf dieselbe Weise arbeite, so glaube ich, dass man mit den vervollkommneten Apparaten noch weit bessere Erfahrungen machen wird. Der von Hamburger und andern gemachte Vorschlag zur Kontrolle der Resultate von Zeit zu Zeit die Gefrierpunktserniedrigung einer reinen 1%igen Chlornatriumlösung (= — 0·589°) zu ermitteln, ist nur zu billigen. Das Buch von Hamburger wird überhaupt der Beachtung sehr empfohlen.

Sehr ausführlich hat sich neuerdings H. Zikel[1]) über meinen ersten einfachen Apparat geäussert. Augenscheinlich ist der Verf. nicht nur mit meinen spätern Abänderungen, sondern auch mit der einschlägigen spätern Litteratur nicht bekannt gewesen. Der Verf. glaubt dem Mangel abhelfen zu müssen, dass wir bisher keine einzige Abhandlung über die exakte Technik der Kryoskopie besitzen. Vielleicht ist es da am Platze, auf einige bezügliche Anleitungen hinzuweisen: Biltz: Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, Berlin 1898; Ernst Cohen: Vorträge für Ärzte, über physikalische Chemie, Leipzig 1901. — Lassar Cohn: Arbeitsmethoden. Hamburg und Leipzig 1901—1902. — Ostwald-Luther: Physiko-chemische Messungen, Leipzig 1902. — Auch in jedem ausführlichen Lehrbuch der Chemie ist darüber das Wichtigste gesagt.

Zikel sagt (Seite 7), dass die bisherigen Schwierigkeiten der Bestimmungen mit Beckmanns Apparat ihre Ursache nur in dem Mangel eines Instruments von der Exaktheit eines Präzisionsapparates haben; als solchen empfiehlt er (S. 223) einen von ihm konstruierten Apparat, den er „Pektoskop" nennt. Zwischen diesem und dem von mir zuerst angegebenen Apparate liegt nach dem Verf. (S. 223) der fundamentale Unterschied, dass das Pektoskop durch eine korrekte Technik völlig genaue Resultate zu erzwingen vermag. Weiterhin sagt der Verfasser (S. 264—265), dass kein kryoskopisches Instrument in so korrekter und feiner Weise wie gerade das Pektoskop arbeitet, das im Gegensatz zu allen andern Molekulargewichtsbestimmungsapparaten bei korrekter Technik ausnahmslos genaue Resultate ergibt. Kein osmologisches Instrument soll so würdig sein, in gleicher Weise den Demonstrationstisch wie den Arbeitstisch des praktischen Arztes und Klinikers zu zieren, wie das Pektoskop.

Das Bestreben des Verfassers, seinen Apparat als etwas durchaus Neues hinzustellen, geht nicht nur aus dem neuen Namen, mit dem er

[1]) Lehrbuch der klinischen Osmologie nebst ausführlicher Anweisung zur kryoskopischen Technik.

seinen Gefrierapparat tauft, sondern aus zahlreichen, mehrfach wiederholten Gegenüberstellungen seines Apparates mit dem meinigen hervor. Da inzwischen der Zikelsche Apparat von E. Rogovin auch in der Chemiker-Zeitung (1902, 732) warm empfohlen worden ist, dürfte es den Lesern dieser Zeitschrift nicht unerwünscht sein, das Pektoskop in Fig. 15 wiedergegeben zu sehen. Wie man sofort erkennt, sind das Gefrierrohr mit seitlichem Tubus, Luftmantel und Kühlgefäss meines Apparates beibehalten. Das Luftmantelglas ist unten geöffnet und wird durch Einpressen von Luft mit Hilfe eines Kautschukgebläses von Flüssigkeit befreit, durch Auslassen von Luft aber mit der Kühlflüssigkeit wieder in direkte Berührung gebracht. Ein seitlicher Metallaufsatz auf dem Deckel des Kühlgefässes soll zum bequemern Einfüllen von Eis dienen, auf der andern Seite befindet sich ein Federuhrwerk zur mechanischen Bewegung des Rührers.

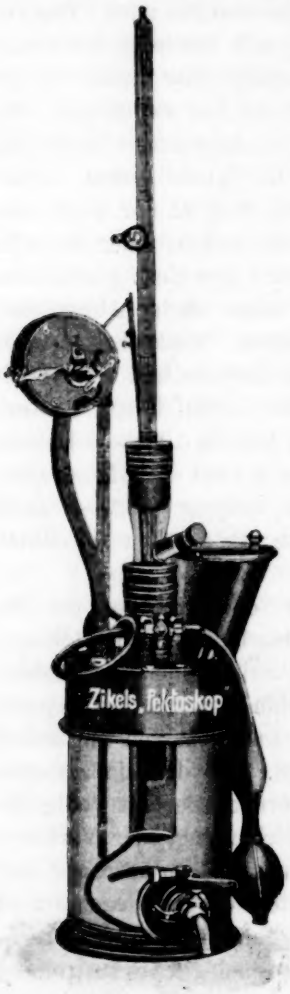


Fig. 15.
Gefrierapparat nach Zikel.
1/5 wirkliche Grösse.

Worin der „fundamentale" Unterschied dieses Instrumentes gegenüber den frühern liegen soll, ist schwer erkennbar. Soviel ich aus den weitläufigen Darlegungen des Verfassers ersehe, glaubt er der erste gewesen zu sein, welcher mechanisches Rühren verwendet hat. Darin ist er aber im Irrtum, da bereits N. v. Klobukow[1]), Raoult[2]), W. Meyerhoffer[3]) u. a. rotierende Rührer verwendeten, und von Nernst) und Abegg[4]), von mir[5]), Biltz[6]) u. a. auf- und niedergehende Rührer mechanisch betrieben worden sind. Die Möglichkeit einer Veränderung der Rührgeschwindigkeit und einer Veränderung der

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 10 (1889).
[2]) Revue scientifique 15. Septbr. 1894 und Diese Zeitschr. **27**, 625 (1898).
[3]) Diese Zeitschr. **22**, 619 (1897).
[4]) Diese Zeitschr. **15**, 684 (1894). [5]) Diese Zeitschr. **21**, 240 (1896).
[6]) Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, S. 71. Berlin 1898.

Hubhöhe des Rührers ist bereits auch bei meinem Apparate vorhanden. Rührgeschwindigkeit und Rührhöhe sind durchaus nicht zwei bisher unbeachtete Begriffe, wie Zikel meint. Die Rührhöhe ist selbstverständlich so einzurichten, dass sich tunlichst der Rührer durch die ganze Flüssigkeit hindurchbewegt und ein gleichmässiges Mischen sichert. Ein Herausheben des Rührers über das Flüssigkeitsniveau wird nicht leicht jemand in den Sinn kommen und könnte auch durch Einrühren von Luft zu unnötigen Unsicherheiten führen. Die von Zikel ebenfalls als Fortschritt bezeichnete Herabminderung der Flüssigkeitsmenge auf 8 ccm ist, wie erwähnt, schon früher erreicht und überschritten worden.

Eine ganz besondere Wichtigkeit schreibt Zikel der parallelen Lage der Glasteile zu. Er sagt (Seite 241), dass die erste Forderung eines exakten kryoskopischen Apparates darin besteht, dass eine Fixierung der Einzelteile derart ist, dass keine seitliche Verschiebung von Thermometer, Untersuchungsglas oder Aussenglas (resp. Innencylinder) stattfinden kann. Zu wiederholten Malen habe ich darauf hingewiesen, dass es vor allem darauf ankommt, dieselben Versuchsbedingungen bei Bestimmung des Nullpunktes und der Gefrierpunktserniedrigung einzuhalten, dazu gehören selbstredend gleiche Flüssigkeitsmenge, gleiches Eintauchen des Thermometers, gleiche Stellung des Thermometergefässes, gleiche Hubhöhe, Geschwindigkeit des Rührers u. s. w.

Dass eine Berührung des Thermometergefässes mit den festen Teilen des Apparates zu Fehlern führt, habe ich bereits früher besonders betont, ein Anstreifen des Rührers ist folglich zu vermeiden. Anderseits können aber kleine seitliche Verschiebungen des Thermometers kaum zu merklichen Fehlern führen, wenn man nur dafür sorgt, dass die Flüssigkeit genügend durchgerührt wird. Im Zweifelsfalle verschiebt man das Thermometer absichtlich und rührt in einem Tempo, welches das Auftreten von entsprechenden Temperaturverschiebungen ausschliesst. Bei einem (von Gebr. Muencke, Berlin) bezogenen Exemplar des Zikelschen Apparates sind übrigens auch seitliche Verschiebungen des Thermometers keineswegs ausgeschlossen.

Beim Arbeiten mit dem Zikelschen Apparat stellten sich auch mancherlei Unbequemlichkeiten heraus. Wegen des Einfülltrichters, des Uhrwerks und der Gebläsevorrichtung ist das Gefrierrohr schwer zugänglich, auch wird dasselbe durch den weit übergreifenden, nicht leicht zu entfernenden Metalldeckel der Beobachtung entzogen. Das Gummigebläse scheint mir lästig und überflüssig zu sein. Beim unten offenen Luftmantel hat man nie die Sicherheit, wie beim unten geschlossenen, dass während der Bestimmung die Flüssigkeit entfernt

worden und nicht wieder zurückgetreten ist. Auch setzen sich leicht Eisstücke zwischen Gefrierrohr und Luftmantel. Aus diesen Gründen bin ich längst wieder vom offenen zum geschlossenen Luftmantel zurückgekehrt.

Der äussere Ablasshahn ist ebenfalls nicht praktisch; er lockert sich leicht und tropft. Das ist aber besonders vom Übel, wenn man zur Kühlung statt Eis und Kochsalzlösung nach Zikels Vorschlag Eis und verdünnte Schwefelsäure verwendet, vor deren Einwirkung man die Metallteile des Apparates, die Kleidung und die Geräte besonders in acht zu nehmen hat. Eine Pipette oder ein Heber sind einfacher und sauberer.

Wenn das Einrühren von Luft, wie Zikel will, nach Tunlichkeit vermieden werden soll, ist es besser, den Rührstiel nicht aus Glasstab, sondern den ganzen Rührer aus dünnerm Platindraht herzustellen.

Die Luftflügel an dem Uhrwerk des Zikelschen Apparates erscheinen nicht geeignet, ein gleichmässiges Durchrühren während der ganzen Dauer des Versuches sicher zu stellen; je mehr die Spannung der Uhrfeder nachlässt, desto langsamer geht der Rührer. Auch ist von einem Versuch zum andern die gleiche Stellung der Luftflügel nicht sicher zu treffen. Bei meiner Vorrichtung dagegen lässt sich durch Veränderung der Länge des Pendels nach einer darauf angebrachten Teilung jederzeit eine konstante und gleiche Rührgeschwindigkeit einstellen.

Recht merkwürdig klingt, was Zikel über den seitlichen Tubus des Gefrierrohrs und das Einimpfen anführt. Nach seiner Ansicht ist der Tubus des Innenglases niemals zu benutzen. Er sagt (S. 242): Leider haben wir ihn auf den ausdrücklichen Wunsch mehrerer Kollegen, die von der seligen Macht der Gewohnheit nicht abgehen wollten, am Apparate belassen müssen. Der Tubus hat den alleinigen Zweck, in den Fällen, wo die Quecksilbersäule des Thermometers sich hartnäckig weigert, nach Wunsch hinauf- oder hinabzusteigen, um das definitive Resultat zu ergeben, durch Hinabwerfen von kleinen Eisstückchen durch den Tubus hindurch, das Gefrieren der Untersuchungsflüssigkeit zu beschleunigen. Zikel ist ein Impfgegner, er hält das Impfen einmal für überflüssig, weil er es für ausgeschlossen erachtet, dass bei strikter Befolgung der kryoskopischen Technik bei seinem Apparate jemals eine Verzögerung des Resultates eintreten darf, deren Häufigkeit den Beckmann-Apparat charakterisiert, und sodann, weil die hineingeworfenen Eisstückchen durch Verdünnung der Lösung eine Fehlerquelle bedingen. Statt der Eisstückchen empfiehlt Zikel die früher auch schon von mir gebrauchten scharfgeschnittenen Platinschnitzel.

Offenbar befindet sich Zikel im Irrtum, wenn er glaubt, durch Vermeidung des Stillstandes des Rührers u. s. w. eine Unterkühlung immer vermeiden zu können. Dass bei meinem Apparat besonders hartnäckige Unterkühlungen vorkommen sollten, erscheint durchaus unverständlich. Auch das Einwerfen von Platinschnitzeln vermag nicht immer die Kristallisation einzuleiten; das einzige sichere Mittel für das Einleiten des Gefrierens ist das Einwerfen festen Lösungsmittels. Um genaue Resultate zu erhalten, ist das Einimpfen bei bestimmten Unterkühlungen als ein bewährtes Mittel allgemein anerkannt. Die aus der Vermehrung der Flüssigkeitsmenge entstehenden Fehler können durch Verminderung der zugesetzten Eismenge beliebig verringert werden und dürfen wohl, wenn man, wie oben angegeben, Spuren von Eis mit Hilfe von Perlen einführt, unberücksichtigt bleiben.

Bezüglich der Aussentemperatur hält es Zikel für empfehlenswert, dieselbe auf etwa -7^0 bis -10^0 während des Versuches zu halten.

Die Untersuchungen von Nernst und Abegg, welche ergeben haben, dass die zweckmässigste Aussentemperatur diejenige ist, welche die Einstellung der Konvergenztemperatur beim Gefrierpunkt sichert, ist von Zikel nirgends berücksichtigt.

Eigentümlich sind Zikels abfällige Äusserungen über mein Thermometer (Seite 223 und 243). Da es mir vom chemischen Standpunkt darauf ankam, Lösungsmittel von den verschiedensten Gefrierpunkten zu den Bestimmungen heranziehen zu können und womöglich mit einem Thermometer auszukommen, habe ich dasselbe so eingerichtet, dass die Quecksilbermenge beliebig variiert werden kann. Wird immer mit dem gleichen Lösungsmittel gearbeitet, so fällt natürlich der Grund für die Änderung der Quecksilbermenge fort, und man kann das gewöhnliche Thermometer mit konstantem Quecksilbergehalt verwenden. Dies ist so selbstverständlich, dass kein Wort darüber verloren zu werden braucht. Zikel hält nun aber die Verwendung eines Thermometers mit festem Nullpunkt für wässrige Lösungen nicht nur für eine Neuerung — R. Heidenhain[1]) und H. Friedenthal[2]) haben übrigens ein solches auch schon verwendet —, sondern für einen erheblichen Fortschritt. Wie behauptet wird, ist die Einstellung meines Thermometers so schwierig, dass oft genug technische Institute die verkauften Beckmann-Thermometer zurückerhalten mit der Bitte, das Thermometer einzustellen. Nach meiner Ansicht sollte aber jemand, welchem solches Einstellen Schwierigkeit macht, sich mit Gefrierversuchen überhaupt nicht beschäf-

[1]) Pflügers Archiv **56**, 589 (1894).

[2]) Centralblatt für Physiologie **13**, 484 (1899).

tigen, und es ist ein Glück, wenn er davon schon zu Beginn der Arbeit abgeschreckt wird. In meinem Institut wird jeder Praktikant mit den Einrichtungen meines Thermometers bekannt gemacht, und auch der am wenigsten geschickte erledigt bald das Einstellen ohne jede Schwierigkeit. Thermometer mit konstantem Quecksilbergehalt sollen nun aber nach Zikel auch noch den Vorteil bieten, dass die unvermeidlichen Ablesungsfehler auf die Hälfte reduziert werden.

Bei meinem Thermometer müssen nämlich der Nullpunkt und der Gefrierpunkt der Lösung vom Experimentator bestimmt werden, bei einem Thermometer von konstantem Quecksilbergehalt verliert dagegen nach Zikel die Bestimmung des Nullpunktes jede Unsicherheit, weil sie durch die physik.-techn. Reichsanstalt kontrolliert wird. Wer in Betracht zieht, dass es bei der Bestimmung einer Gefrierpunktserniedrigung vor allem darauf ankommt, den Gefrierpunkt des Lösungsmittels und denjenigen der Lösung möglichst unter genau denselben Bedingungen zu ermitteln, wird sich niemals auf den von der Aichungsbehörde festgelegten Nullpunkt verlassen. Denselben ständig zu kontrollieren, ist schon deshalb notwendig, weil der Nullpunkt mit der Zeit steigt. E. H. Loomis[1]) rät in seiner letzten Abhandlung, das Verhalten des Thermometers eingehender zu studieren. Sein Thermometer ist 7 Jahre in Gebrauch, und der Nullpunkt fährt fort zu steigen. Als es die Reichsanstalt verliess, wo es korrigiert wurde, befand sich sein Nullpunkt bei + 0·015, jetzt steht er bei + 0·057. Abtrennung kleiner Mengen Quecksilber, die im Reservegefäss verbleiben, können auch bei dem von Zikel verwendeten Thermometer die Nulleinstellung fehlerhaft machen. Heidenhain fand bei seinem Thermometer nach 9 Monaten den Gefrierpunkt um 0·15° erniedrigt.

Wie wenig ängstlich übrigens Zikel im Urteilen ist, zeigen besonders seine Betrachtungen über die während eines kryoskopischen Versuches stattfindenden Vorgänge der Wärmeaufnahme und Wärmeentziehung. Seine Theorie der Kalorien (S. 247) stellt er der öffentlichen Debatte anheim, weil es von weittragendem Interesse erscheint, dass der Kryoskopiker die innern Prozesse seines Apparates ebenso versteht, wie ja auch der Mikroskopiker niemals zur rechten Würdigung seiner Beobachtungen gelangen kann, wenn er die optischen Verhältnisse seines Apparates nicht kennt. Die ganze Theorie geht von folgenden zwei physikalischen Grundsätzen aus:

1. zwei verschiedene Flüssigkeiten, die den gleichen Wärmegrad aufweisen, enthalten die gleiche Anzahl von Kalorien;

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 407 (1901).

2. die Quecksilberkugel eines Thermometers enthält erst nach einiger Zeit die gleiche Anzahl von Kalorien wie die Flüssigkeit, deren Wärmegrad das Thermometer angibt.

Nachdem aus diesen Sätzen bereits hervorgeht, dass der Verfasser nicht weiss, was man unter Kalorie versteht, sondern dieselbe wohl mit Temperaturgrad verwechselt, können auch die Ergebnisse der Betrachtung nicht überraschen. Unter anderm findet er, dass in Wirklichkeit während des Sinkens des Quecksilberniveaus dem Quecksilber von der Untersuchungsflüssigkeit keine Wärme entzogen, sondern eher zugeführt wird. Schliesslich verdanken wir Herrn Zikel noch eine Entdeckung, welche die Grundlagen der Gefriermethode erzittern macht. Nach der Ansicht des Verfassers (Seite 302) tritt vom Anfange des Gefrierens an niemals eine Eisabscheidung sondern die Ausscheidung von Salz-Wasser-Kristallen ein, deren prozentuale Konzentration an Salz bis zur Bildung von Kryohydraten beständig zunimmt.

Dem Verfasser ist anscheinend nicht bekannt, dass die Bildung sogenannter fester Lösungen bereits Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen gewesen ist, und dieselbe sich auf bestimmte Fälle beschränkt.

Mancher wird mir vielleicht einen Vorwurf daraus machen, dass ich die Leser der Zeitschrift über Gebühr mit dem Buch des Herrn Zikel beschäftige. Als Entschuldigung möge mir dienen, dass ich dazu von medizinischer und chemischer Seite ermuntert worden bin, weil das Buch als Festschrift, mit den empfehlenden Namen Leyden, Senator und v. Korányi ausgestattet, für viele einen besonders autoritativen Wert habe. Auch in der Chemiker-Zeitung 1902, Seite 732, ist der Apparat gleichsam unter das Protektorat dieser Namen gestellt.

Leipzig, Laboratorium für angewandte Chemie,
März 1903.

Nachtrag zur Siedemethode.

Zu den oben citierten Arbeiten über neue Siedeapparate sind nach Abschluss des Druckes zwei weitere hinzugekommen. A. Lehner[1]) hat in ähnlicher Weise wie schon vorher Herbert N. Mc. Coy[2]), A. Smits[3]),

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1105 (1903).
[2]) Americ. Chem. Journ. **23**, 353 (1900).
[3]) Verslagen koningl. Akad. van Wetensch. te Amsterdam **8**, 471 (Juni 1900).

C. N. Riiber[1]) und ich den Dampfstromapparat zu verbessern gesucht; er bezeichnet aber seinen Apparat als direkte Modifikation des Landsbergerschen. Mein Dampfstromapparat, welcher ausser in dieser Zeitschrift in Dr. Hans Meyers Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen[2]) ausführlich beschrieben worden ist, hat keine Erwähnung gefunden. Die Vorzüge, welche Lehner seinem Apparat nachrühmt, wie geringe Substanzmenge, Umspülen des Siedegefässes durch die Dämpfe des Dampfentwicklers, Zurückleiten des entweichenden Dampfes in das Dampfentwicklungsgefäss, zeigen auch schon die frühern Apparate.

Rich. Meyer[3]) und P. Jaeger haben fast ganz die Anordnung Landsbergers beibehalten. Von meinem Apparat ist auch hier keine Notiz genommen.

Beide Apparate dürften, sowohl was Bequemlichkeit als auch was allgemeine Verwendbarkeit betrifft, als überholt betrachtet werden.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 1060 (1901).
[2]) Verlag von Jul. Springer. Berlin 1903.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **36,** 1555 (1903).

Gaschwitz, 4. Juni 1903.

Über
gesättigte wässrige Lösungen schwerlöslicher Salze.

I. Teil: Die elektrischen Leitvermögen;

zum Teil mit den Herren **F. Rose** und **F. Dolezalek** beobachtet.

Von

F. Kohlrausch.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Die Anregung zu dieser vor dreizehn Jahren begonnenen Arbeit gab der Gedanke, dass die schwachlöslichen — im gewöhnlichen Sprachgebrauch unlöslich genannten — Körper deutlichere Beziehungen ihrer Löslichkeit zu ihren sonstigen Eigenschaften, oder dass sie wenigstens durchgreifende Gruppierungen zeigen würden, nach denen man bei den stark löslichen vergebens sucht. Diese Erwartung wird freilich bis jetzt nicht erfüllt. Die Regeln, welche einzelne Gruppen zu beherrschen scheinen, werden von andern verletzt. Man muss schliessen, dass von den Bedingungen der Löslichkeit ein wesentlicher Teil uns noch ganz unbekannt ist.

Aber selbst dann, wenn man zugeben müsste, dass das genannte weiter liegende Ziel dieser Messungen nicht erreichbar wäre, würde die experimentelle Durcharbeitung des Gebietes schwacher Löslichkeiten als ein Bedürfnis zu bezeichnen sein, denn über diese Grössen lagen teilweise gar keine, teilweise solche Angaben vor, die sich stark widersprachen. Mit wenigen Ausnahmen zeigt sich, dass die ältern Zahlen sich von der Wirklichkeit, teilweise weit entfernen.

Die Messung auf elektrischem Wege vermeidet von vornherein viele von den Fehlerquellen, die begreiflicherweise der chemischen Analyse sehr verdünnter Lösungen anhaften, sie lässt zugleich häufig die Ursachen solcher Fehler erkennen. In jedem Falle ist eine verdünnte Lösung viel leichter und im allgemeinen genauer durch ihr Leitvermögen zu charakterisieren als durch chemische Analyse.

Anderseits bildet aber die Ermittlung des chemischen Gehaltes den Endzweck. Die Umrechnung des Leitvermögens in die Konzentration

bietet zwar bei verdünnten Salzlösungen mit einwertigen Ionen selten mehr eine Schwierigkeit; aber schwerlösliche Salze enthalten im überwiegenden Teile mehrwertige Ionen, und hier muss selbst bei den zweiwertigen, auf die wir uns beschränken, zum Teil noch die Grundlage der Umrechnung festgestellt werden. Nach dem demnächstigen Abschluss dieser Aufgabe soll die ganze Umrechnung folgen[1]).

Diese wird wohl nicht bei allen Salzen sicher geschehen können. Aber selbst wenn in einzelnen Fällen wegen mangelnder Kenntnis des Dissociationszustandes oder etwaiger Hydrolyse der Lösung oder des Bodenkörpers — in welch letzterm Falle aber auch das Eindampfen kein eindeutiges Resultat liefert — beträchtliche Unsicherheiten in der Interpretation des Leitvermögens bleiben, so wird häufig schon die festgestellte Grössenordnung der Löslichkeit einen Fortschritt bedeuten.

Dass die Löslichkeit durch die Temperatur sehr stark beeinflusst wird, findet sich auch an manchen schwerlöslichen Salzen. Es ist nicht überflüssig hervorzuheben, dass das Leitvermögen gesättigter Lösungen dadurch, dass der Einfluss auf die Leitung selbst hinzutritt, unter allen Grössenarten, die sich stetig ändern, zu den temperaturempfindlichsten gehört. Einige Salze übertreffen in mittlerer Temperatur an Empfindlichkeit selbst z. B. den Druck des gesättigten Wasserdampfs.

Die erste, im Verein mit Herrn Rose in Strassburg ausgeführte Gruppe der Messungen stammt aus den Jahren 1889—1892. Mit Herrn Dolezalek wurde kürzlich Brom- und Jodsilber bestimmt. Über beide Teile sind in den Sitzungsberichten der Berliner Akademie der Wissenschaften Auszüge veröffentlicht[2]). Dazwischen liegen Bestim-

---

[1]) In der frühern Veröffentlichung eines Teiles dieser Versuche (Kohlrausch und Rose, Berliner Sitzungsberichte 1893, 453) sind mittels eines Durchschnittsfaktors „die gelösten Mengen wenigstens der Ordnungsgrösse nach anschaulich gemacht worden". Durch diesen Wortlaut ist ausdrücklich hervorgehoben worden, dass diese Zahlen nur grobe Näherungen bedeuteten; das in der Literatur nicht selten vorgekommene Übersehen dieses Umstandes ist also von uns nicht verschuldet worden.

Selbstverständlich sind zum Umrechnen des Leitvermögens in gelöste Menge diejenigen Äquivalentleitvermögen zu benutzen, welche der jeweiligen Konzentration entsprechen. Die letztern aufzustellen, bildet eben die noch nicht genügend gelöste Aufgabe, denn die Additionstabellen (Kohlrausch und Holborn, Elektrolyte, Tabelle 8, 1898) versuchen nur vorläufige Näherungszahlen zu geben. Der Einwand jedoch, dass nur die freien Ionen durch das Leitvermögen gefunden werden, beruht auf einer unzutreffenden Auffassung.

[2]) Kohlrausch und Rose, Berliner Sitzungsberichte 1893, 18. Mai, S. 453; Kohlrausch und Dolezalek, 1901, 1018. Erstere Mitteilung auch Wied. Ann. **50**, 127 (1893) und Diese Zeitschr. **12**, 234 (1893).

mungen, bei denen ich mehrfach im elektrischen Teile von Herrn Diesselhorst, in der Herstellung der Salze, der Bestimmung ihres Kristallwassers und in chemischen Fragen von den Herren Dietz, Funk und besonders von Herrn Mylius unterstützt wurde.

Untersucht wurden 41 Körper, nach den Säuren geordnet: 3 Chloride, 2 Bromide, 4 Jodide, 6 Fluoride, 1 Rhodanid, 2 Jodate, 4 Sulfate, 4 Chromate, 8 Oxalate, 5 Karbonate; (ausserdem Magnesiumhydrat und Magnesia alba). Nach den Metallen geordnet: 5 Baryum-, 4 Strontium-, 5 Calcium-, 5 Magnesium-, 2 Zink-, 1 Kadmium-, 6 Silber-, 2 Kupfer-, 3 Thallium-, 2 Quecksilber- und 6 Bleisalze.

Fast alle Körper wurden bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Als Normaltemperatur gilt, wo nicht ausdrücklich anderes angegeben ist, 18°. Die Leitvermögen bedeuten 10^{-6}. Ohm^{-1} cm^{-1}.

Die Litteratur über Löslichkeit wird in der vorliegenden Abhandlung nicht angezogen, ausser gelegentlich eine Bemerkung, welche über die frühere teilweise Veröffentlichung (Kohlrausch und Rose) von anderer Seite gemacht worden ist. Das andere würde viel zu umfangreich werden und in der Zusammenstellung mit den Leitvermögen auch nicht am Platze sein. Ebenso konnte die interessante Frage nach einer Beeinflussung schwacher Löslichkeiten durch die Grösse und Form der Teilchen, worüber mir keine positiven Erfahrungen vorliegen, hier nicht berücksichtigt werden.

I. Die Analyse einer Lösung mittels ihres Leitvermögens[1]).

Vor den meisten andern physikalischen Eigenschaften einer Lösung, die zur Analyse dienen, hat die elektrische Eigenschaft voraus, dass sie bei reinem Wasser mit Null einsetzt, und dass also die Konzentration (in erster Annäherung) durch das ganze Leitvermögen gemessen wird, bei der Dichte oder dem Lichtbrechungsverhältnis dagegen nur durch den im verdünnten Zustande relativ kleinen Überschuss der Eigenschaft über die des Wassers.

Der chemischen Bestimmung durch Eindampfen gegenüber machen sich die folgenden Vorteile geltend: zunächst, je verdünnter die Lösung, desto stärker der eine Vorzug, dass die Fehler des Filtrierens wegfallen. Abgesehen von Änderungen, welche die Lösung hierbei er-

[1]) Die über die Zeit von 1889—1892 zerstreute erste Gruppe der hier behandelten Bestimmungen ist meines Wissens die erste ausgedehnte Anwendung dieser Analyse. Unabhängig davon hat sehr bald darauf Herr Holleman Messungen veröffentlicht, welche auf Herrn van't Hoffs Anregung dasselbe Verfahren etwas anders angeordnet zur Ausführung brachten: Diese Zeitschr. **12**, 234 (1893).

leiden kann, ist besonders wichtig, dass man die Substanz in beliebig fein verteiltem Zustande anwenden darf. Bei schwer löslichen Körpern spielen Unreinigkeiten eine Hauptrolle. Schon aus ganz feinem Pulver, welches ein Filter durchsetzen würde, lassen sie sich oft sehr schwierig auswaschen. Gröberes Korn, welches obendrein eine grössere Masse des Körpers nötig macht, erschwert dies selbstverständlich noch in hohem Grade.

Bei den vorliegenden Messungen wurde der Lösungsvorgang in der ein Thermometer enthaltenden Zelle selbst vollzogen, in welcher der Widerstand bestimmt wurde. Infolgedessen genügen sehr kleine Mengen, unter Umständen 0·01 g des Salzes. Man braucht ferner die Lösung gar nicht mit der Atmosphäre in Berührung zu bringen, was nicht selten von Bedeutung ist.

Dieses Verfahren enthält aber einen weitern Vorzug, der nicht nur bei schwer löslichen Körpern schätzbar ist, nämlich dass man den Vorgang leicht zeitlich verfolgen und danach beurteilen kann, ob Gleichgewicht eingetreten ist. Sowohl bei dem Auflösen, wie auch bei dem Verschwinden von Übersättigungen wird man oft durch die unerwartet grosse oder umgekehrt kleine Zeit überrascht, deren der Prozess bedarf. Bei dem chemischen Verfahren geben nur zeitraubende Analysen einen Aufschluss über den jeweiligen Zustand der Lösung, während die Kontrolle elektrisch in einem Augenblick ausführbar ist. Also selbst da, wo eine Löslichkeit schliesslich durch Wägen gemessen werden soll, ist es von Vorteil, die Auflösung, etwa mittels Tauchelektroden, zeitlich zu verfolgen.

Auf einen besondern Nutzen möge noch hingewiesen werden. Gesetzt den Fall, man finde bei einem Körper, dass das Gleichgewicht eines Wasseraufgusses auch in grössern Zeiträumen nicht eintritt, sondern dass sein Leitvermögen langsam immer weiter wächst. Um dann die Frage zu entscheiden, ob dieser Fortgang eine ausnehmend langsam erfolgende Sättigung bedeutet, oder aber ob austretende Verunreinigungen oder vielleicht eine allmähliche Umwandlung des Bodenkörpers durch das Wasser die Ursache des Anwachsens bilden, erwärmt oder kühlt man unter Schütteln für einige Minuten um einige Grad und misst das Leitvermögen bei der neuen Temperatur. Resultiert dabei ein Temperaturkoeffizient, welcher von dem einer konstanten Lösung (den man meistens genähert kennt) abweicht, so hat man keine ungesättigte Lösung vor sich. Noch einfacher findet man häufig ein genügendes Kriterium für die Sättigung darin, dass nach einer rasch und ohne Schütteln ausgeführten Temperaturänderung, sobald man dann angefangen hat, bei

der neuen Temperatur aufzuschütteln, sich ein Über- oder Untersättigungszustand zeigt, der zum Verschwinden Zeit gebraucht. Man sieht dabei zugleich, in welchem Sinne sich die Löslichkeit mit der Temperatur verschiebt.

Es kommen Fälle vor, wo diese Verfahren das einzige Mittel bilden, um ganz sicher zu gehen. Wenn die gelöste Menge erheblicher ist, so tritt noch hinzu, dass man nach häufigem Auswaschen um so zweifelhafter über die erreichte Sättigung wird, als die feinern Teile nach und nach verbraucht werden. Selbstverständlich versagt die Prüfung bei Körpern, deren Löslichkeit von der Temperatur wenig abhängt, was man öfters zu bedauern veranlasst wird. Denn gerade Körper, die diese Eigenschaft haben, zeichnen sich grossenteils durch eine sehr träge Auflösung aus, bei der man im Zweifel bleibt, ob nicht Verunreinigungen mitspielen.

Auf der andern Seite wird man auch Schattenseiten der Analyse aus dem Leitvermögen zugeben. Dazu gehört, dass, wegen des starken Temperatureinflusses auf das Leitvermögen selbst, eine genaue Bestimmung der Beobachtungstemperatur nötig ist, genauer als die Löslichkeit an sich sie verlangt. Bei schwer löslichen Körpern die Messung im Wasserbad auszuführen, würde umständlich sein; nichtleitende Bäder leiden unter der Unsauberkeit der Flüssigkeiten. Bei den vorliegenden Beobachtungen hat man sich auf mässige Temperaturen beschränkt, was bei schwerlöslichen Körpern auch wegen der Mitwirkung der unvermeidlichen Glaswandungen geboten ist. Am einfachsten sind Temperaturen, die man durch Erwärmen mit der Hand aufrecht erhalten kann. Einige 30° lassen sich so noch beherrschen, wenn man nötigenfalls ein Flämmchen zu Hilfe nimmt. Zur Erniedrigung wurde womöglich die Wintertemperatur zwischen oder vor den Fenstern benutzt. Andernfalls diente ein kaltes Bad, aus welchem herausgenommen die Lösung rasch gemessen wurde.

Glaswände lassen sich bei dem elektrischen Verfahren nicht vermeiden, deswegen wurde mit dem ersten Teil der Arbeit ein eingehendes Studium der Glaslöslichkeit im Wasser verbunden[1]). Unter angemessener Behandlung guten Glases[2]) entstehen bei Zimmertemperatur Schwierigkeiten nur bei Körpern, die sowohl schwach wie träge löslich sind — zwei Eigenschaften, welche keineswegs zusammenzutreffen brauchen. Chlorsilber und Baryumsulfat z. B. geben gesättigte Lösungen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 3560; 1893, 2998. Wied. Ann. 44, 577 (1891). Durchschmelzbarkeit von Drähten durch Quarzwände würde den Mangel beseitigen.

[2]) Vergl. hierüber auch Diese Zeitschr. 42, 193 (1902).

in kurzer Zeit. Bei Erwärmungen muss der Einfluss stets beachtet werden (vergl. hierüber § III).

Ferner müssen, freilich in wenig Fällen, wegen eigenen Leitvermögens des Bodenkörpers Massregeln getroffen werden (vergl. *AgJ*). Nichtleiter dagegen, in der hier genügenden kleinen Menge suspendiert (beispielsweise 0·1 ccm Salz in 20 ccm Lösung, welche hierdurch schon milchig aussieht) beeinflussen das Leitvermögen unerheblich; 1 % Fehler wird niemals entstanden sein.

Zu der elektrischen Methode des Leitvermögens ist seitdem die Messung mittels der Elektrodenspannung nach Nernst hinzugekommen. Diese Methode hat da, wo sie auf sehr verdünnte Lösungen angewandt werden kann, wegen ihrer mit der Verdünnung wachsenden Empfindlichkeit manche Vorteile. Sie ist aber natürlich beschränkt auf Salze, deren Metall als Elektrode brauchbar ist. Hierzu gehören von unsern Körpern wenige.

II. Äussere Anordnungen.

Die Widerstandsgefässe, in denen die Auflösung beobachtet wurde, haben die schon früher beschriebene Form von cylindrischen Fläschchen mit Elektroden und eingeschliffenem Thermometer zwischen diesen[1]). Der Rauminhalt beträgt 15—50 ccm, die Elektroden, teils blank, teils platiniert, haben 5—8 qcm, die Widerstandskapazität lag zwischen 0·1 und 0·15 cm^{-1}; nur für Gipslösung diente ein Fläschchen von elliptischem Grundriss und etwa 0·3 cm^{-1}.

Aus dem Bedürfnis, Salze, die wie *AgJ* bei geringer Löslichkeit ein merkliches eigenes Leitungsvermögen haben, aus dem Bereich der stärkern Stromlinien zu entfernen, entstand die nebengezeichnete, von C. Richter (Berlin, Johannistrasse 14) ausgeführte Form, die auch in

[1]) Den Klagen, welche gelegentlich über Inkonstanz solcher Fläschchen geäussert worden sind, liegen vermutlich die folgenden, durch richtige Anordnung leicht zu vermeidenden Fehlerquellen zu Grunde. Entweder mangelnde Festigkeit der Elektroden; sitzen diese aber an kurzen, $^3/_4$ mm dicken Zuleitungen, und sind sie unten in den Rand eines etwas scharf eingezogenen Glasbodens eingedrückt, so sitzen sie tatsächlich fest. Vergl. auch die Form Seite 203. Zweitens ist die Füllhöhe über den Elektroden so hoch zu wählen, dass einige mm Variation die Kapazität nicht ändert. In meinen Gefässen ist der grösste Abstand der Elektroden etwa halb so gross, wie sowohl die Höhe der Elektroden als die Höhe des Raumes über diesen, und ich fülle ganz bis auf eine zum Schütteln dienende Luftblase. Über die Zuverlässigkeit der Zahlen vergl. z. B. *AgJ*. — Für schlecht leitende Flüssigkeiten sind diese Fläschchen allen andern beschriebenen Gefässen vorzuziehen.

anderer Hinsicht wohl die beste ist. Die Elektroden endigen etwa 1 cm oberhalb des Bodens und werden durch ein auf einem Glasstiel sitzendes Glasrädchen mit Spitzen an der Wand festgehalten. Durch Glasröhren, welche die äussere Zuleitung umgeben, kann eventuell die die Widerstandsbestimmung im Wasserbade ermöglicht werden.

Die Möglichkeit, jederzeit zu schütteln, wurde anfangs nur durch die Biegsamkeit der Zuleitkabel gegeben; später wurde das Gefäss mit seinen passend gebogenen Platinzuleitungen in ein Holzgestell mit Quecksilbernäpfen gehängt, die durch Ausschnitt im Holz mit vorgesetzten Eisenplättchen gebildet werden[1]). Die Platindrähte mögen zur Sicherheit elektrolytisch amalgamiert worden sein. Gegen das Abbrechen schützt eine Umhüllung mit Wachskolophoniumkitt.

Fig. 1.

Der um den Hals des Fläschchens gelegte und mit demselben Kitt befestigte Drahtkreis mit seinen beiden 1 cm vorspringenden verlängerten Radien bezweckt, das Gefäss ohne Erwärmen mit den Fingern halten zu können. Indem man ein ausgeschnittenes kleines Blech mit zwei Vorsprüngen auf die Verdickung des Thermometers legt (die deswegen erst einige Millimeter oberhalb der Flaschenmündung endigen soll) und diese Vorsprünge durch kleine von einem Kautschukschlauch abgeschnittene Ringe mit den Vorsprüngen des Drahtkreises verbindet (siehe die folgende Fig. 2), wird das Thermometer zu einem Stiel, der auch bei Erwärmungen hinreichend fest mit dem Gefäss zusammenhängt.

Als mechanische Schüttelvorrichtung genügt bei dieser Form der Gefässe eine in sich selbst drehbare horizontale Röhre (Messing), in welche das Thermometer, durch eine Schraube aus Hartkautschuk mit Papierunterlage leicht geklemmt, eingeschoben ist (Fig. 2, S. 204). Ein kleiner Elektromotor, der die Antriebscheibe mittels eines Zwirnsfadens langsam drehte, brauchte nur etwa 2 Watt[2]).

[1]) Kohlrausch und Holborn, Elektrolyte, S. 14. 1898.

[2]) Die käuflichen kleinen Elektromotoren sind, wenn sie wie hier bei mässiger Umlaufszeit fast nur die Überwindung der eigenen Reibung zu leisten haben, häufig praktisch unbrauchbar. Im vorliegenden Falle bildete sich unter den kupfernen Schleiffedern durch den abgeriebenen Metallstaub sehr bald eine so starke Reibung aus, dass die fortwährende Wartung, welche der Motor beanspruchte, den Mecha-

Um erwärmt zu schütteln, kann man eine Strahlungsquelle, z. B. ein elektrisches Glühlämpchen in auszuprobierendem Abstand neben das rotierende Gefäss bringen.

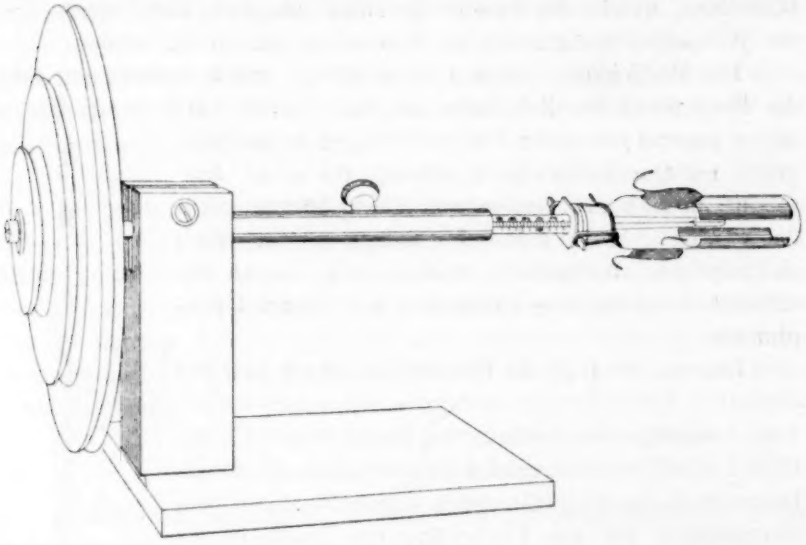


Fig. 2.

Ein Aufguss, der durch einen neuen ersetzt werden sollte, wurde meist von dem abgesetzten Salze einfach abgegossen. Ist der Bodenkörper besonders leicht beweglich, oder will man bei so geringen Löslichkeiten wie von *AgBr* oder *AgJ* die Lösung vom äussern Rand fernhalten, so empfiehlt sich der in Fig. 3 gezeichnete Heber. Sein Auslaufende ist so weit verengt, dass man beim Ansaugen der Flüssigkeit nicht zu verschliessen braucht, und dass die Lösung auch langsam abläuft. Sehr schwach lösliche Körper beanspruchen ein entsprechend genau bekanntes Wasser, also achte man darauf, dass die Luft, welche die alte Lösung verdrängt und nachher mit dem neuen Wasser in Berührung kommt, nicht durch Kohlensäure verdorben sei.

Über sonstige Vorsichtsmassregeln, die auf das Wasser verwendet werden müssen, vergl. Diese Zeitschr. **42**, 193, 1902. Dass das Aufblasen von Wasser aus einer Spritzflasche im allgemeinen unzulässig ist, versteht sich von selbst.

nismus unbequemer machte als das Schütteln mit der Hand. Aufgeschnittene Federn aus Neusilber oder besser noch aus Platin, die man nach längerm Laufen ein wenig verstellen konnte, hoben den Übelstand, so dass der Motor nun ohne Aufsicht stundenlang die gewünschten Dienste tat.

Sehr fein zerriebene Körper kommen nur bei konstanter Temperatur der Lösung zum Absitzen. Man stellt dann über das Ganze eine oder mehrere Hüllen. Eine Umgebungstemperatur von etwa 4° ist natürlich am wirksamsten.

Um Gefäss samt Elektroden durch Digerieren mit Wasser von einem vorhergegangenen Gebrauch oder nach einer Spülung mit Säure zu reinigen, stellt man es am besten in ein ganz flaches Bad, damit die Füllung zirkuliert. Auch das Reinigen der Salze wird durch solches Erwärmen am wirksamsten erzielt; nur muss bei Körpern mit Kristallwasser beobachtet werden, dass die Erwärmung keine Umwandlungstemperatur erreiche.

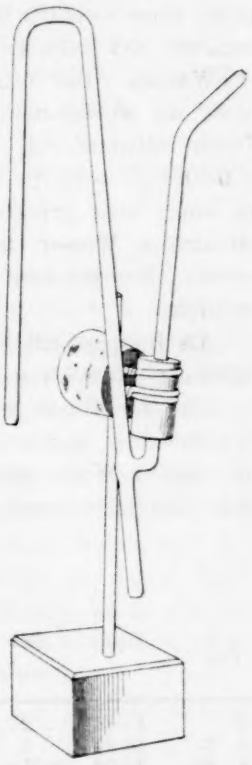


Fig. 3.

Zu Anfang der Bestimmungen lagen in der Auflösung des Glases Schwierigkeiten. Denn damals war über das Verhalten der Gläser zum Wasser wenig sicheres bekannt, und Gläser, von denen man von vornherein wusste, dass sie gut sind, wurden für unsere Zwecke erst im Laufe der Zeit zugänglich. Die Fläschchen wurden freilich durch den Gebrauch widerstandsfähiger und lassen, nach jahrelanger Benutzung, in mässiger Temperatur kaum noch etwas zu wünschen übrig. In der letzten Zeit hat sich ein Gefäss aus Jenaer Thermometerglas Nr. 16 — welches Glas einen Vorzug dadurch besitzt, dass zum Durchschmelzen des Platins kein „Einschmelzglas" nötig ist — schon in $1^1/_2$ Jahren so dauerhaft gestaltet, dass eine Chlorsilberlösung sich in vier Tagen mit Temperaturänderungen zwischen 4° und 30° nur um $0{\cdot}02.10^{-6}$ änderte, d. h. um nicht viel mehr als die Unsicherheit, welche das Umgiessen des Wassers allein mit sich bringt.

Die Salze wurden entweder als Niederschläge feucht benutzt oder im Achatmörser zerrieben. Wiederholtes Abschlämmen lieferte den zur Messung gebrauchten feinen Bruchteil. Bei flockigen Körpern, wie *AgCl*, wo Zerreiben und Abschlämmen nicht viel nützen, ist man auf geduldigeres Schütteln angewiesen.

III. Temperaturkoeffizienten der Sättigung.

Die zeitlichen Änderungen, welche wegen der Mitwirkung des Glases eine längere Temperaturerhöhung unvermeidlich begleiten, sind folgendermassen berücksichtigt worden, unter Durchführung der Regel, dass man das Leitvermögen des Wassers von dem gesamten Leitvermögen abzieht.

Man beobachtete im Verlaufe des Versuchs wiederholt bei Zimmertemperatur, reduzierte das Leitvermögen K jedesmal auf 18·0°, was mittels eines vorläufig berechneten Temperaturkoeffizienten genau genug geschieht, und betrachtete die eingetretene Erhöhung als eine Änderung des Wassers. Die Temperaturreduktionen für das Wasser geschahen dabei, im allgemeinen, den frühern Beobachtungen am destillierten Wasser entsprechend, nach der Formel $\gamma_t = \gamma_{18}[1 + 0{\cdot}024(t - 18) + 0{\cdot}00012(t-18)^2]$. Später sind, bei Gelegenheit der Silberhaloide, bei denen eine grössere Genauigkeit verlangt wurde, an dem damals gebrauchten Wasser die Koeffizienten 0·0254 und 0·00011 gefunden worden. Nur bei sehr schwer löslichen Körpern wird der Unterschied merklich.

Als Beispiel soll Flussspat dienen, der wegen der Trägheit seiner Auflösung die Schwierigkeiten verhältnismässig stark hervortreten lässt.

Ich werde mir zur Bequemlichkeit gestatten, die alten, an die Siemenseinheit angeschlossenen Zahlen ($Hg = 10^{19}$) hier, wo es nur auf relative Werte ankommt, beizubehalten[1]) und nur in der letzten Spalte das Schlussresultat unter $\mathfrak{k}_t$ in $\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}.10^{-6}$ umzurechnen.

Tabelle 1.

Flussspat.

Zeit	Temp. t	Seit Stunden	Leitvermögen K_t	Leitvermögen K_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_t	$K_t - \gamma_t = k_t$	$1{\cdot}069\,k_t = \mathfrak{k}_t$
0h	17·32°	2¼	35·41	36·15	1·51	1·49	33·92	36·26′
3 35′	16·24	6	34·25		1·51	1·45	32·80	35·05
4 40	40·00	50 Min.	64·3		(1·85)	2·9	61·4	65·6
5 40	26·59	1	47·35		(1·97)	2·40	44·95	48·05
19 30	17·23	14	35·90	36·64	2·0	1·96	33·94	36·28
41	+ 0·16	11	19·66		2·0	1·20	18·46	19·73
42 25	− 0·07	12½	19·40		„	1·20	18·20	19·46
49	17·97	1½	35·94	(35·97)	„	2·00	(33·94)	
67	15·92	26	34·18	36·47	„	1·90	32·28	34·51
69	17·28	28	36·05	36·84	„	1·96	34·09	36·44

[1]) Diese mit K, k oder γ bezeichneten Zahlen müssen also, um $\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$ darzustellen, mit 1·069 multipliziert werden. Vergl. Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst, Wied. Ann. **64**, 449 (1898).

Die Tabelle enthält in den ersten Spalten den Gang der Beobachtung.

Bei dem Versuch (Tab. 1) hatte das Wasser ursprünglich $\gamma_{18} = 1{\cdot}51$, und die bei 18° gesättigte Lösung $K = 36{\cdot}15$ gehabt. Nach den Erwärmungen auf 40 und 26° war dieser Wert auf 36·64 gestiegen. Der Zuwachs 0·49 wird als Vermehrung des Leitvermögens des lösenden Wassers angesehen, welches also nun mit 2·00 eingesetzt wird. Die weiter in Tabelle 1 gemachte Annahme, dass $^7/_{10}$ des Zuwachses der Erwärmung auf 40° zur Last fallen und die Kleinigkeit 0·03 dem Abkühlen von 26° herab, ist eine blosse Schätzung, die vielleicht um 20% unrichtig ist. Aber selbst wenn der Fehler so viel beträgt (wenn also z. B. neben 40·00° 1·75 oder 1·95 statt 1·85 einzusetzen wäre), so würde er das Resultat kaum merklich entstellen. Der Notbehelf, dass man das Leitvermögen des Wassers abzieht, ist jedenfalls angreifbarer als diese Schätzung. Bei einem Körper von der Löslichkeit des Flussspats sind beide Unsicherheiten nicht beträchtlich.

In den spätern Zeiten, in denen keine Erwärmungen mehr vorkommen, ist der Wert $\gamma_{18} = 2{\cdot}00$ beibehalten worden, weil gesättigte Flussspatlösung sich erfahrungsgemäss in diesem Gefässe lange ungeändert erhielt. Die Schlusswerte in der Spalte K_{18} (da man den drittletzten 35·97 als noch nicht wieder gesättigt ansehen wird) bestätigen diese Annahmen, soweit man das erwarten darf.

Bei den Beobachtungen für 40 und 26° wurde mit der Zeit gespart, um das Wasser nicht zu stark zu beeinflussen. Man kann die Frage aufwerfen, ob die Zeit von je etwa 1 Stunde genügt, um das Lösungsgleichgewicht zu erzielen. Da dieser Prozess in höherer Temperatur sehr viel rascher verläuft, so besteht für 40° kaum ein Bedenken. Dagegen könnte bei 26° noch eine kleine Übersättigung zurückgeblieben sein.

Auf die vorigen eingehenden Bemerkungen wird bei den spätern Beispielen Bezug genommen werden dürfen.

Zu Tabelle 1 genügt als Erläuterung, dass die dritte Spalte die Zeit bedeutet, während deren die neue Temperatur nahe bestanden hatte. K_{18} ist aus den beobachteten K_t berechnet, γ_t aus γ_{18}, welches, wie oben gezeigt, aus dem Anfangswerte 1·50 und dem Gange von K_{18} abgeleitet wird.

Die letzte Spalte enthält unter $f_t = 1{\cdot}069 \,.\, k_t$ die massgebenden Nettoleitvermögen in $\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}.10^{-6}$.

Fluoride.

Die Fluoride wurden teilweise in Gefässen untersucht, die mit Paraffin ausgekleidet waren. Ein Einfluss liess sich aber nicht nachweisen. Allerdings werden Glasflächen unter Umständen, z. B. von Lösungen künstlichen Fluorcalciums angegriffen[1]), was daraus hervorgeht, dass sie nachher an Wasserfüllungen längere Zeit hindurch leitende Substanz abgeben können. Anderseits aber bewahrten sowohl gesättigte, mit Salzpulver geschüttelte, wie filtrierte klare Lösungen ihr Leitvermögen lange Zeit ungeändert.

Die Sättigung erfolgt bei den meisten Fluoriden träge; ebenso verschwinden Übersättigungen nicht rasch.

1. Fluorbaryum, BaF_2.

Fluorbaryum ist das löslichste Fluorid der alkalischen Erdmetalle; seine Lösung liefert mit Schwefelsäure einen sehr merklichen Niederschlag. Mit der Temperatur steigt die Löslichkeit etwas. Ein mit Fluorkalium aus Chlorbaryum gefälltes Präparat enthielt eine beträchtliche, sehr schwer auszuwaschende Menge Chlorid (vergl. unten).

a. BaF_2 aus BaO_2H_2-Lösung mit HF gefällt.

Das von Herrn Funk dargestellte ausgewaschene Salz wurde getrocknet und fein zerrieben. $^1/_2$ g davon wurde in ein paraffiniertes und ein gewöhnliches Elektrodengefäss von 20 bis 30 ccm verteilt. Im erstern fand sich, immer auf 18·0° bezogen:

Aufguss Nr.	1.	2.		3.		
nach	1 Stde.	1 Stde.	11 Stdn.*	10 Min.	1 Stde.	12 Stdn.
$\ell.10^6$ =	1540	1511	1550	1410	1480	1506

* 10 Min. auf 27° erwärmt gewesen.

Aufguss Nr. 4:

nach	12 Min.	$2^1/_2$ Stdn.	7 Stdn.	27 Stdn.	128 Stdn.	226 Stdn.	267 Stdn.
$\ell.10^6$ =	1280	1380	1430	1480	1508	1527	1535

Das langsamere Ansteigen bei Nr. 4, welches indessen auch seltener aufgeschüttelt wurde, kommt teilweise wohl von dem Verbrauch der feinern Salzteile; zum Schluss mag nämlich etwa die Hälfte der Substanz verbraucht gewesen sein.

---

[1]) Eine verdünnte Fluornatriumlösung hinterliess nach sehr langem Stehen eine schmale Korrosionslinie längs ihrer Oberfläche; woran also der Sauerstoff oder die Kohlensäure der Luft Anteil zu haben scheint.

Im nicht paraffinierten Gefässe:

Aufguss Nr.	1.	2.	3.				
nach	1 Stde.	1 Stde.	1 Min.	10 Min.	1 Stde.	2 Stdn.	6 Stdn.
$\mathfrak{k}.10^6$	1540	1534	1350	1460	1520	1540	1548

Aufguss Nr. 4:

nach	½ Min.	1 Min.	3 Min.	10 Min.	1 Stde.	18 Stdn.	100 Stdn.	240 Stdn.
$\mathfrak{k}.10^6 =$	1094	1185	1342	1430	1480	1515	1550	1560

Die Langsamkeit der schliesslichen Sättigung erschwert die Festsetzung einer bestimmten Zahl, da in grössern Zeiträumen die Leitvermögen auch aus andern Gründen etwas wachsen können. Dem richtigen Werte kommt aber jedenfalls nahe:

$$\mathfrak{k}_{18}.10^6 = 1530.$$

b. BaF_2, kalt gefällt aus $BaCl_2$ mit KF im Überschuss.

Ausgewaschen, getrocknet und zerrieben. Die ersten Aufgüsse stiegen in einigen Stunden bis $\mathfrak{k}_{18}.10^6 = 5000$; die Lösungen reagierten stark auf Chlor. Um den Bodenkörper herum bildete sich in den Stunden, die zum Absitzen nötig waren, jedesmal eine noch viel stärkere Lösung, wie man aus dem nächsten Aufgiessen schliessen konnte. Dreieinhalbtägige Berührung mit Wasser hatte das Chlor ziemlich ausgelaugt, denn es entstand 1570.10^{-6}.

Nicht getrocknetes Salz, vier Wochen unter Wasser gestanden, gab dann 1540, also mit dem von vornherein chlorfreien Präparat übereinstimmend.

Temperatureinfluss. 1. Eine klare Lösung ($\mathfrak{k}_{18}.10^6 = 1460$) zwischen 10 und 26° gemessen, gab[1]):

$$\mathfrak{k}_t = \mathfrak{k}_{18}[1 + 0{\cdot}0232(t-18) + 0{\cdot}00011\,(t-18)^2].$$

2. Die Löslichkeit wächst ein wenig mit der Temperatur. Man fand von dem dritten Aufguss (siehe oben) nach 6 Stunden:

	bei 9·50°	17·23°	25·75°
$\mathfrak{k}.10^6 =$	1241	1520	1847

Wegen der Trägheit des Ausscheidungs- und Lösungsvorganges mag der Temperatureinfluss eher ein wenig zu klein gefunden sein.

2. Fluorstrontium, SrF_2.

SrF_2 aus SrO_2H_2 mit HF gefällt (Funk).

0·3 g wurde trocken fein gerieben und mit Aufgüssen von etwa 20 ccm Wasser behandelt, dessen Leitvermögen ($\gamma_{18} = 1{\cdot}2.10^{-6}$) im folgenden abgezogen ist. Der Bodenkörper wird mit der Zeit, im Wasser abgesetzt, gallertig.

[1]) An einer 30mal verdünntern Lösung wurde 0·0238 und 0·00010 gefunden.

Aufguss		Nr. 1:			Nr. 2:			
nach		1 Min.	30 Min.	5 Stdn.	1 Min.	20 Min.	50 Min.	100 Min.
$\mathfrak{f}_{18}.10^6$	=	169	185	186	98	167	169·6	171·6

Aufguss Nr. 3:						
nach		1 Min.	20 Min.	2 Stdn.	5 Stdn.	46 Stdn.
$\mathfrak{f}_{18}.10^6$	=	59	163	169·3	170·2	173·0

In Nr. 2 und 3 macht sich der allmähliche Verbrauch der feinsten Teile in der langsamern Lösung bemerklich, in Nr. 1 ausserdem offenbar eine kleine, durch das Zerreiben eingeführte Verunreinigung. Man wird annehmen: $\mathfrak{f}_{18}.10^6 = 172$,
also etwa den neunten Teil von BaF_2.

Temperatur. Die Löslichkeit wächst auch hier ein wenig mit der Temperatur, was, wie bei BaF_2, schon durch die Nachwirkungen nach dem Abkühlen oder dem Erwärmen sichergestellt wird.

Eine filtrierte, klare, fast gesättigte Lösung gab zwischen 10 und 26°

$$\mathfrak{f}_t = \mathfrak{f}_{18}[1 + 0{\cdot}0247\,(t-18) + 0{\cdot}00015\,(t-18)^2].$$

2. Für die stets gesättigte Lösung, indem die Temperaturen 0, 18, 26° mindestens zwei Stunden hindurch erhalten wurden, fand sich für den dritten Aufguss (siehe oben) am dritten Tage

	bei 0·26° (6 Stdn. kalt)	17·38°	27·39° (2 Stdn. warm)
$\mathfrak{f}.10^6$ =	101·8	170·0	218·0.

3. **Fluorcalcium**, CaF_2; beobachtet 1890 mit Rose.

Zwei Sorten Flussspat wurden eingehend untersucht. Das Salz ist abermals viel weniger löslich, 40mal als BaF_2, $4^1/_2$mal als SrF_2. Die Löslichkeit wächst beschleunigt mit der Temperatur. Das Mineral (*a*), farblos, klarer Kristall aus dem Sarntale, gab um einige Prozent grössere Zahlen, als das andere, ein grünlicher Flussspat von Weardale, Cumberland.

Selbst sehr dicht und so fein verteilt, dass das Pulver viele Tage lang suspendiert blieb, brauchte der Flussspat $^1/_2$ Stunde, um das zur Sättigung von 50 ccm Wasser nötige Milligramm abzugeben. Eingetrocknetes Pulver, mit Wasser wieder aufgeschüttelt, gab in 24 Stunden erst etwa $^2/_3$ der Sättigung. Auch die Wiederherstellung des Gleichgewichts nach einer Übersättigung (in höherer Temperatur) vollzieht sich sehr träge. Die gesättigte Lösung hielt sich in der Flasche tagelang merklich ungeändert.

a. Flussspat Nr. 1. Die Wasseraufgüsse zeigten gesättigt folgeweise die Leitvermögen bei 18°

$\mathfrak{f}.10^6$ =	51	44	44	42	42	40·1

Eine andere Versuchsreihe gab 39·8.

Dasselbe Präparat, eingetrocknet gewesen, gab nach einem Jahre 38·0 (in 11 Tagen auf 38·9 steigend) und nach abermals $1^1/_2$ Jahren (in denen der alte Aufguss, allerdings in einer besonders guten Flasche nur auf 44 gewachsen war!) 36·8. Es ist hiernach nicht ausgeschlossen, dass durch das jahrelange Auswässern noch eine kleine Menge einer Verunreinigung entfernt worden war.

b. Flussspat Nr. 2. Dieser gab gleich beim ersten Aufguss nur $f_{18} \cdot 10^6 = 40$; spätere Aufgüsse zeigten gesättigte Leitvermögen zwischen 35·6 und 37·3, im Mittel 36·6. Zusammen mit Nr. 1 wird man also für 18° das Leitvermögen

$$37 \cdot 10^{-6}$$

als gut festgestellt ansehen.

Temperatur. 1. Klare, fast gesättigte Lösung gab:

$$f_t = f_{18}[1 + 0{\cdot}0243\,(t - 18) + 0{\cdot}00014\,(t - 18)^2].$$

2. Immer gesättigt. Die Einzelheiten siehe in § III und Tabelle 1, S. 138.

	−0·07°	+0·16°	16·08°	17·28°	26·59°	40·0°
$t.10^6 =$	19·46	19·73	34·78	36·33	48·05	65·6

c. Künstliches Fluorcalcium. Frisch bereitet aus überschüssiger Fluorwasserstoffsäure durch Einwirkung in der Wärme auf Calciumkarbonat, welches aus Nitrat (Kahlbaum) mit Ammoniumkarbonat gefällt worden war (Mylius). Das abgesetzte Salz macht einen gelatinösen Eindruck.

Die Beobachtungen wurden nachträglich zur Prüfung der Literaturangabe angestellt, dass gefälltes Salz leichter löslich sei als Flussspat.

Das Gleichgewicht wird ähnlich träge erreicht, wie bei dem Mineral, obwohl der sehr fein verteilte Bodenkörper reichlich vorhanden war.

Aufguss	Nr. 1.	2.			3.	
nach		40 Min.	4 Stdn.	$1^1/_2$ Stdn. digeriert	$^1/_2$ Stde.	5 Tage
$f_{18} \cdot 10^6 =$	43	41·8	42·3	42	41·5	41·6

	Nr. 4.		5.	
	$^1/_2$ Stde.	14 Tage	24 Min.	45 Min.
	41·2	41·7	40·5	40·7

Der Vorrat des Salzes gab aber, obwohl er sehr oft gewaschen war, in einer (relativ kleinern) Wassermenge die grössere Zahl 44, so dass eine nicht leicht auswaschbare Verunreinigung vorhanden zu sein scheint, vielleicht ein löslicheres Fluorid. Mit Rücksicht wird man hierauf aus den obigen Zahlen höchstens 40 ableiten, während das Mineral 37 gab. Von einer beträchtlich grössern Löslichkeit kann also jedenfalls nicht die Rede sein.

Auch der Temperaturgang ist nahe derselbe wie dort, denn man fand im Anschluss an den obigen Aufguss Nr. 5 für 17·47° 40·2 und für 26·11° 51·7.10^{-6}.

4. Fluormagnesium, MgF_2.

Hier steigert sich die Trägheit der Auflösung zu einem solchen Grade, dass es nicht leicht ist, die eingetretene Sättigung zu erkennen. Häufiges Schütteln beförderte das Auflösen wenig. Niedergesunken bildet das Salz einen gelatinösen, schwer loszuschüttelnden Absatz, im Gegensatz zum Baryum- und Strontiumfluorid. Selbst in Tagesfrist schien das Gleichgewicht noch nicht ganz eingetreten zu sein.

Die Löslichkeit nach Äquivalenten gerechnet, übersteigt die des Fluorstrontiums, bleibt aber hinter Fluorbaryum weit zurück.

Ein aus $MgSO_4$ mit KF gefälltes Präparat führte überhaupt zu keinem Gleichgewicht. Bei dem Fällen geht reichlich Schwefelsäure mit nieder, die auch durch Auswässern während einer Woche nicht beseitigt wird; die Lösung reagiert immer wieder mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure.

Mit wachsender Temperatur sinkt die Löslichkeit.

a. MgF_2, aus MgO_2H_2 und HF dargestellt (Funk).

1 g fein zerrieben mit etwa 50 ccm Wasser:

Aufguss Nr.	1.	2.		3.		4.			
nach	3½ Stdn.	15 Stdn.	48 Stdn.	12 Stdn.	100 Stdn.	14 Stdn.	28 Stdn.	54 Stdn.	122 Std.
$t_{18}.10^6$ =	254	214	223	215	236	205	219	227	234

Aufguss Nr. 5:

nach	5 Min.	13 Min.	2 Stdn.	10 Stdn.	14 Stdn.	19 Stdn.
$t_{18}.10^6$ =	56	113	161	189	201	207·2
		26½ Stdn.	50 Stdn.	60 Stdn.	120 Stdn.	140 Stdn.
		213·5	221·7	223·7	228·8	230·0

Der nach 60 Stdn. erreichte Wert des 5. Aufgusses, der, wie aus den Nachwirkungen bei Temperaturänderungen folgt, einen Sättigungszustand darstellt, also: 224,
mag als Leitvermögen der gesättigten Lösung bei 18° angenommen werden.

b. MgF_2 aus $MgSO_4$-Lösung, die im Überschuss blieb, mit KF gefällt.

Nach je 2 Stdn. gab an dem nicht getrockneten Niederschlag

Aufguss Nr.	4.	5.	6.	7.	8.
$t.10^6$ =	640	612	580	560	547

Ähnlich verhielt sich getrocknet zerriebenes Salz. Dass diese viel grössern Werte mit einem Sulfat zusammenhängen, welches mit aus-

fällt und sehr schwer (in einer Woche noch nicht) auszuwässern ist, folgte aus der mit $BaCl_2$ eintretenden Trübung, die auch bei Zusatz von etwas Salzsäure nicht verschwand.

Die Zahlen haben also, wenn sie auch für unsern Zweck nicht in Betracht kommen, als Beispiel einer hervorragend hartnäckigen „Verunreinigung" eines ausgefällten Salzes Interesse.

Temperatur. 1. Klare Lösung, $f = 116 \cdot 10^{-6}$, reichlich ein Dutzend mal durch dasselbe Filter gegangen; hierdurch etwa eingetretene Verunreinigungen könnten den Koeffizienten etwas herabgedrückt haben. Gefunden wurde

$$f_t = f_{18}[1 + 0{\cdot}0236\,(t-18) + 0{\cdot}00011\,(t-18)^2].$$

2. Gesättigt. Genaue Bestimmungen sind unmöglich. Trotz Trägheit und zeitlicher Veränderung liess sich aber doch nachweisen, dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt.

An dem 5. Aufguss wurde nach 60 Stunden gefunden

bei 18°	6 Stdn. auf 0·3°	¼ Stde. auf 18°	7 Stdn. auf 18°
$f.10^6 = 223{\cdot}6$	140·4	226·0	225·1

und zwei Tage später:

bei 18°	⅜ Stde. auf 27°	2 Stdn. auf 27°	7 Min. auf 18°	5 Stdn. auf 18°
$f.10^6 = 228{\cdot}9$	272·9	270·9	224·5	229·0

Man sieht, dass plötzliches Erwärmen eine Steigerung von f bewirkt, die dann ein wenig zurückgeht, und dass beim Abkühlen das umgekehrte eintritt. Auch berechnen sich aus der Formel für die ungesättigte Lösung grössere Änderungen als die mit Sättigung gefundenen.

5. Fluorzink, $ZnF_2 + 4\,H_2O$.

Hier nur zur Vollständigkeit aufgeführt. Denn die Löslichkeit ist, entgegen alten Angaben, so gross, dass sie besser durch Wägen bestimmt wird. Anfängliche Aufgüsse gaben Leitvermögen von der Ordnung 13000.10^{-6}.

Herr Dietz fand bei 18° im Liter 16 g gelöst.

6. Fluorblei, PbF_2.

Die Sättigung erfolgte rasch (bei viel Substanz in wenigen Minuten), obwohl der weiche Körper nicht zu feinem Pulver zerreibbar war und sich nach dem Aufschütteln grösstenteils bald absetzte. Die gesättigte Lösung gibt mit Schwefelsäure einen deutlichen Niederschlag. Mit der Temperatur wächst die Löslichkeit.

Man erhielt bei verschiedenen Aufgüssen folgeweise die Leitvermögen nach ½ bis mehrern Stunden

$f_{18}.10^6 = 445$	435	(429)	433	431	430

welch letztere Zahl in einer Woche auf 432 stieg (429 wurde nach 5 Minuten gefunden).

Als sehr nahe sichergestellt kann man annehmen:

431.

Temperatur. Klare, fast gesättigte Lösung[1]):

$$\mathfrak{k}_t = \mathfrak{k}_{18}[1 + 0{\cdot}0208\,(t-18) + 0{\cdot}00003\,(t-18)^2].$$

Gesättigt. Die Bestimmung macht keine Schwierigkeit. Man fand:

bei	17·50°	26·61	18·01	8·99	17·39°
$\mathfrak{k}.10^6 =$	424·1	535	432·0	331·0	423·8

Chloride, Bromide, Jodide, Rhodanide.

Untersucht wurden: *AgCl*, *AgBr*, *AgJ*, *TlCl*, *TlBr*, *TlJ*, *HgCl*, HgJ_2, *CuJ* und *CuCSN*. Die beiden ungesättigten Kupfersalze gaben keine quantitativ deutbaren Resultate, ausser dass wenig von ihnen in Lösung geht.

Chlor, Brom und Jod sind dadurch merkwürdig, dass Metalle mit ihnen meistens ausgeprägt entweder schwach oder stark lösliche Salze bilden. Man wird die Aufklärung der Ursache dieses Verhaltens als einen der wichtigsten Punkte in der Frage der Löslichkeit anzusehen haben.

Die Thallo- und die Silberhaloide sind die einzigen schwerlöslichen, aus einatomigen einwertigen Ionen bestehenden Salze. Die Gruppe der Thallohaloide verdient besondere Beachtung, insofern alle drei Salze sich auch bezüglich der Temperatur genau untersuchen lassen, was bei dem Brom- und Jodsilber wegen deren geringer Löslichkeit noch nicht möglich war.

Dass, bei gleicher Reihenfolge *Cl*, *Br*, *J*, die Thalliumsalze vielmal löslicher sind, als die Silbersalze, ist bekannt. Als Zahlenverhältnisse ergeben sich nunmehr bei 18° ungefähr für Chlorid 1200, das Bromid 2700, das Jodid 10000. Zu einander verhalten sich die Löslichkeiten der Thallohaloide, nahe in geometrischer Reihe abnehmend, etwa wie 1 : 0·12 : 0·014, alle Zahlen auf Äquivalente bezogen.

Mit der Temperatur wächst die Löslichkeit stark und beschleunigt, bei *TlJ* relativ nahe ebenso wie bei *AgCl*.

[1]) Die Zahl 0·0208 ist kleiner, als den Ionen *Pb* und *F* entspricht (Kohlrausch, Berliner Sitzungsber. 1902, 574; etwa 0·024). An einer viel schwächern Lösung ($\mathfrak{k}_{18} = 32.10^{-6}$) wurde später gefunden 0·0233. Wenn auch damals bei dem Temperatureinfluss nur die zu seinen Anwendungen nötige Genauigkeit erstrebt wurde, so sind Fehler von dem Betrage doch schwer denkbar. Der Unterschied ist interessant, insofern PbF_2 ein ungewöhnlich starkes Gefälle seines Äquivalentleitvermögens zeigt. Vergl. auch Magnesiumoxalat.

7. Chlorsilber, mit Rose 1889—1890.

Aus Silbernitratlösung kalt mit Salzsäure gefällt; nicht getrocknet. Die Sättigung erfolgt rasch. Die Löslichkeit wächst mit der Temperatur sehr stark und beschleunigt. Tageslicht war ausgeschlossen.

Das Leitvermögen der gesättigten Lösung bei 18° ging bei wiederholten neuen Aufgüssen von 1·8 allmählich herunter und wurde schliesslich: $\mathfrak{k}_{18} \cdot 10^6 = (1{\cdot}28)\ 1{\cdot}24\ 1{\cdot}22\ 1{\cdot}24$.

Dasselbe Präparat, $2^1/_2$ Jahre dunkel aufgehoben, gab dann 1·26, 1·33. Als Mittel, indem man den kleinern Zahlen naturgemäss ein grösseres Gewicht beizulegen hat, wird man annehmen:

$$1{\cdot}25 \cdot 10^{-6}.$$

Im Dunkeln änderte sich die Lösung sehr wenig, z. B. in 45 Tagen nur um $+ 0{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$. Am Tageslicht dagegen wuchs das Leitvermögen bedeutend an, in 2 Monaten bis reichlich $200 \cdot 10^{-6}$, wobei das Salz grau wurde, also wohl Salzsäure gebildet hatte.

Über die von autoritativer Seite behaupteten und so auch in den Lehrbüchern vertretenen Unterschiede der Löslichkeit verschiedener Arten von Chlorsilber werde vorläufig bemerkt, dass diese Unterschiede bisher nicht bestätigt werden konnten.

Temperatur. Für die ungesättigte Lösung wird man den Koeffizienten der freien Ionen annehmen und setzen[1]):

$$\mathfrak{k}_t = \mathfrak{k}_{18}[1 + 0{\cdot}0222(t - 18) + 0{\cdot}000\,08(t - 18)^2].$$

2. Gesättigt. Das Chlorsilber stand schon lange mit Wasser in Berührung und erhielt einen neuen Aufguss Wasser von $\gamma_{18} = 1{\cdot}10$. Über das Verfahren und über die Anordnung der Tabelle siehe § III, Seite 138; $\mathfrak{k}_t$ gibt das Leitvermögen in $\text{Ohm}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ zur Temperatur t.

Tabelle 2.

Chlorsilber.

Zeit	Temp. t	Seit Stunden	Leitvermögen K_t	Leitvermögen K_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_t	$K_t - \gamma_t = k_t$	$1{\cdot}069\, k_t = \mathfrak{k}_t$
0h 30′ bis 40′	17·38°	1/3	2·19	2·26	1·10	1·08	1·11	1·19
1h 20′ bis 2h 50′	1·55	2	1·06		(1·12)	0·71	0·35	0·37
3h 30′	17·23	1/2	2·22	2·31	1·15	1·13	1·09	1·17
23 40	10·9		1·78		(1·28)	1·07	0·71	0·76
24 0	17·58	1/3	2·41	2·45	1·29	1·28	1·13	1·21
24 30	33·68	1/2	4·87		(1·37)	1·91	2·96	3·16
24 50	17·13	1/3	2·43	2·53	1·37	1·35	1·08	1·16

[1]) Kohlrausch, Berliner Sitzungsber. 1901, 1027 und 1902, 574.

Aus einer vorausgehenden Versuchsreihe mit Wasser, dessen Leitvermögen von 1·28 auf 1·9 stieg, leitet sich ab:

1·0°	17·04°	36·33°
0·44	1·17	3·91

Zahlen, die mit den obigen genügend zusammenfallen. Sogar mit Wasser von 2·0—2·5 erhielt man denselben Gang, so dass die Bedenken, welche bei dem Chlorsilber dadurch entstehen, dass sein Leitvermögen von derselben Ordnung ist, wie das des Wassers selbst, hierdurch sehr eingeschränkt werden.

8. **Thalliumchlorür,** *TlCl.*

Von Herrn Mylius dargestellt aus Nitrat (Kahlbaum), nach Abscheidung von Spuren Silber und Blei und Umkristallisieren, durch Fällen mit Salzsäure. Vor hellem Tageslicht geschützt.

$1^1/_2$ g, fein zerrieben, dienten unter Wasser in einem Fläschchen aus Geräteglas als Vorrat, von welchem aus zunächst aufgeschüttelte, trübe Flüssigkeit in eine Widerstandszelle geschlämmt wurde. Das Salz sitzt rasch ab. Um nicht, wegen der ziemlich grossen Löslichkeit, bald Mangel an feinen Teilen zu haben, wurden vor einem neuen Aufguss immer beide Gefässe abgegossen, das neue Wasser auf den Vorrat gegossen, durch Schütteln der Sättigung nahe gebracht und dann in die Widerstandszelle übergefüllt. Das Gleichgewicht war so in 10 Min. sicher erreicht.

Man erhielt folgeweise:

$$10^6 . f_{18} = 1516 \quad 1513 \quad 1514 \quad 1513$$

und im letzten Falle nach vier Tagen 1517. Die Zahl

$$1514 . 10^{-6}$$

ist also sicher gestellt.

Temperatur. Ungesättigte Lösungen gaben:

$$0{\cdot}01\text{-norm. } f_t = f_{18}[1 + 0{\cdot}0214(t-18) + 0{\cdot}00006(t-18)^2]$$
$$0{\cdot}001\text{-norm. } f_t = f_{18}[1 + 0{\cdot}0216(t-18) + 0{\cdot}000066(t-18)^2].$$

Immer gesättigt, wobei nur auf Übersättigung zu achten war:

bei	9·54°	17·70°	25·76°
$f . 10^6$	941	1489	2253

9. **Quecksilberchlorür** (Kalomel), *HgCl*; 1890 mit Rose.

Aus einer Lösung von kristallwasserhaltigem Oxydulnitrat mit überschüssiger Salzsäure gefällt. Die Löslichkeit nach dem Leitvermögen beurteilt, kommt einschliesslich ihrer starken und beschleunigten Zunahme mit der Temperatur der des Chlorsilbers nahe. Übersättigung nach Erwärmen merklich.

Getrocknet zerrieben. Nach einigen auswaschenden Aufgüssen wurde erhalten mit Wasser (1·39) nach je etwa einer Stunde:

$$f_{18}.10^6 = 1{\cdot}41 \quad 1{\cdot}13 \quad 1{\cdot}11 \text{ (nach 24 Stdn. } 1{\cdot}3),$$

und an demselben Präparat, nachdem es $2^1/_2$ Jahre unter Wasser im Schrank gestanden hatte, ebenso, mit Wasser 1·09:

1·28 1·32 1·23.

Die Sättigung war in einer guten halben Stunde erreicht. Nachher hielt sich die Lösung tagelang ungeändert.

Angenommen werde $1{\cdot}2.10^{-6}$.

Temperatur. In der Anordnung wie Seite 206 kommt im Anschluss an die erste der Zahlen:

Tabelle 3.

HgCl.

Zeit	Temp. t	Seit	Leitvermögen K_t	Leitvermögen K_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_t	$K_t - \gamma_t = k_t$	$1{\cdot}069\, k_t = \mathfrak{k}_t$
0h	18·3 °	3 Stn.	2·64	2·60	1·30	1·31	1·33	1·42
18	24·62	10 „	4·02		(1·75)	2·03	1·99	2·13
21	17·4	3 „	3·04	3·1	1·75	1·72	1·32	1·41
23 30′	0·53	2 „	1·61		1·75	1·05	0·56	0·60
23 40′	16·1	10 Min.	2·77	3·00	1·75	1·67	1·10	1·18

Ein früherer Versuch, aber mit Wasser 1·9, hatte bei 43° $6{\cdot}1.10^{-6}$ ergeben, also bedeutendes Wachstum.

10. Bromsilber, *AgBr.*

a. Die alten Beobachtungen von K. und Rose an Brom- und Jodsilber.

Es genügt, diese Bestimmungen kritisch zu erwähnen, denn zu einer eigentlichen Messung der kleinen Löslichkeiten reichten die damaligen Hilfsmittel und Erfahrungen nicht aus.

Man leitete aus den anfänglichen Bestimmungen zunächst ab für *AgBr* $f_{18}.10^6 = 0{\cdot}14$ und für *AgJ* 0·02. In dem damaligen Heft ist zu letzterer Zahl bemerkt: „Also *AgJ* ist unlöslich". In der Tat lagen Zahlen wie 0·02 bei dem damaligen Verfahren innerhalb der Fehlergrenze. Die erstere Zahl ist etwa zweimal, die andere zehnmal so gross, als die richtigen Werte.

Nach $2^1/_2$jährigem Dunkelstehen unter Wasser wurden dieselben Präparate noch einmal beobachtet. Es ist für die Haltbarkeit dieser Salze unter Wasser nicht ohne Interesse, dass diese alten von den Salzen abgegossenen Lösungen nur Leitvermögen von 4, bezw. 6.10^{-6} zeigten. Die neuen Bestimmungen gaben nun, in gewöhnlicher Weise ausgeführt, sowohl für *AgBr* wie für *AgJ* zweifellos grössere Zahlen

als früher, nämlich 0·3, bezw. $0{\cdot}1.10^{-6}$, so dass in die Veröffentlichung die nun drei-, bezw. dreissigmal zu grossen Zahlen 0·2, bezw. 0·06 aufgenommen wurden.

Es war aber damals ein Umstand übersehen worden, nämlich, dass diese Salze in festem Zustande nicht unbeträchtlich leiten, obwohl diese Tatsache schon früher von W. Kohlrausch[1]) festgestellt worden war. Nach den dort mitgeteilten Versuchen leitet *AgJ* in Zimmertemperatur etwa siebenmal besser als ein gutes destilliertes Wasser. Es unterliegt keinem Zweifel, dass von diesem Umstande die grossen zweiten Zahlen stammten, denn da die schweren Salze, die mit der Zeit noch grobflockiger geworden waren, sich rasch absetzten, so wurde, um sicher Sättigung zu haben, wie im Protokoll bemerkt ist, eine ungewöhnlich grosse Menge von Substanz angewandt, die durch die eigene Leitung die Resultate gefälscht hat.

b. Bromsilber, 1901 mit Dolezalek.

Um die geringe Löslichkeit des Silberbromids und -jodids mit der Genauigkeit zu ermitteln, welche sich bei den Silberhaloiden erstens wegen ihrer Bedeutung für die Analyse, dann wegen ihrer Anwendung als Objekte für die Nernstsche Theorie der Elektrodenspannung lohnt, besonders aber auch deswegen, weil diese Körper die einzigen Beispiele sehr schwer löslicher Salze mit nur einwertigen Elementarionen darstellen, wurde das eingangs (§ II, Seite 202) beschriebene Verfahren an ihnen ausgebildet.

Hergestellt wurden die Salze, um fremde, hier nicht leicht auszuwaschende Bestandteile auszuschliessen, mittels Überdestillierens von *HBr*, bezw. *HJ* in Silbernitratlösung; sie waren dann lange Zeit ausgewässert worden, worunter drei Tage hindurch bei 30—35°, und zwar so, dass dabei nur der Boden des Fläschchens mit dem warmen Bade in Berührung stand, dass also das Wasser fortwährend zirkulierte.

Als Lösungsgefäss diente die Widerstandszelle (mit blanken Elektroden, Fig. 1, Seite 203), in welcher das nach dem Schütteln bald absinkende Salz etwa 1 cm unter den Elektroden liegend, mit seinem eigentlichen Leitungsvermögen ohne merklichen Einfluss war.

Ferner wurde das Wasser der Heberflasche (siehe diese Zeitschr. **42**, 198, 1902) entnommen, in der es bereits längere Zeit mit Platin in Berührung stand. Man hatte sich davon überzeugt, dass sein Leitvermögen sich nachher in der Widerstandszelle nicht änderte. Aus der Heberflasche wurden zwei Wassermengen, ohne den Ausfluss

[1]) Wied. Ann. **17**, 642 (1882).

zu unterbrechen, in das Lösungsgefäss und in ein anderes Gefäss geleitet, dessen Widerstandskapazität sehr sorgfältig mit der des erstern verglichen worden war. Das Wasser war mit atmosphärischer Luft geschüttelt, die Fenster standen seit einiger Zeit offen, und der Arbeitende atmete während des Füllens durch einen Schlauch an einen mehrere Meter entfernten Ort aus. Abreiben von Glasstaub am Thermometerschliff wurde sorgfältig vermieden.

Wegen der Schwere des vorliegenden Bodenkörpers, der durch vorsichtig längs der Wandung einfliessendes Wasser nicht bewegt wird, konnte eine zweite Bestimmungsart des Wassers zugezogen werden. Die Füllung kann nämlich vor dem Aufschütteln des Bodensatzes als reines Wasser betrachtet werden, bis auf den kleinen Rest, der bei dem Abhebern der vorigen Lösung zurückgeblieben ist. Die Menge R dieses Restes (4—5% des Ganzen) wurde aus seiner Höhe über dem Boden abgeleitet, indem man die Höhe durch Auswägen auf Masse reduziert hatte. Wird auf einen Rest der Lösung von der Menge R und dem Leitvermögen K eine Wassermenge W vom Leitvermögen γ aufgegossen und zeigt die Mischung das Leitvermögen $\varkappa$, so gilt merklich:

$$\gamma W + KR = \varkappa(W + R).$$

Hieraus erhält man das gesuchte Leitvermögen des Wassers:

$$\gamma = \varkappa - (K - \varkappa)\frac{R}{W}.$$

Die Mischung und zugleich der Temperaturausgleich geschieht durch eine wiederholte kurze schleudernde Bewegung[1]) des Gefässes, welche das schwere, am Boden festliegende Salz nicht merklich mitbewegt.

Ein über $AgBr$ zur Prüfung des Verfahrens angestellter Versuch gab:

Geschleudert:	keinmal	einmal	zweimal	dreimal	viermal
Zeit =	0 Min.	1 Min.	2 Min.	8 Min.	40 Min.
$\varkappa_{18} \cdot 10^6$ =	1·088	1·086	1·087	1·089	1·097

Da absichtlich wenig Salz (etwa 25 mg) genommen war, so erfolgte die Auflösung auch nach dem Aufschütteln der Flocken nicht rasch: etwa $^1/_4$ Stunde wurde gefordert, um mit Schütteln zu sättigen. Zur Sicherheit wurde deswegen während des Schüttelns die Temperatur zeitweilig um 1—2° gesteigert, dann aber nach dem Wiederabkühlen noch so lange geschüttelt, bis eine Übersättigung, die in wenigen Minuten merklich verschwindet, nicht mehr zu befürchten war.

Die Beobachtungstemperatur des Wassers unterschied sich von der

[1]) Wie vollständig hierdurch gemischt wird, davon kann man sich am Thermometer überzeugen oder durch einen entsprechenden Versuch mit einem Reagierglas, welches unter Wasser etwas gefärbte Lösung enthält.

der Lösung höchstens um einige Zehntel Grad; man korrigierte nach den Seite 206 für dasselbe Wasser aufgestellten Koeffizienten.

Alle Beobachtungen geschahen unter einer recht homogen rot lackierten Glühlampe von Siemens & Halske, welche obendrein in den Zwischenzeiten abgeblendet wurde. Aus gelegentlichen Wahrnehmungen über Lichteinfluss wird wahrscheinlich, dass diese Vorsichtsmassregeln wohl übertrieben waren.

Tabelle 4.

AgBr. Löslichkeit bei 21°.

Nach		20 Min.	20 Min.	30 Min.	20 Min.	25 Min.	30 Min.
Temperatur	$t =$	21·70°	21·96°	20·98°	20.65°	20·79°	20·66°
Lösung	$K_t =$	1·267	1·274	1·239	1·208	1·202	$1{\cdot}164.10^{-6}$
Wasser I		1·191	1·198	1·159	1·144	1·137	$1{\cdot}087.10^{-6}$
Rest $\frac{R}{W}$	$=$	$^1/_{18}$	$^1/_{18}$	$^1/_{25}$	$^1/_{25}$	$^1/_{21}$	$^1/_{25}$
Korrektion	$=$	−0·004	−0·004	−0·003	−0·003	−0·003	$-0{\cdot}003.10^{-6}$
Wasser I korr.		1·187	1·194	1·156	1·141	1·134	$1{\cdot}084.10^{-6}$
Wasser II		1·189	1·204	1·177	1·135	1·127	$1{\cdot}074.10^{-6}$
Wasser, Mittel γ_t	$=$	1·188	1·199	1·167	1·138	1·130	$1{\cdot}079.10^{-6}$
$f_t = K_t - \gamma_t$	$=$	0·079	0·075	0·072	0·070	0·072	$0{\cdot}085.10^{-6}$

In Tabelle 4 beziehen sich die obern drei Zahlen auf die gesättigte Lösung, die nächsten vier auf das dem Bodenkörper aufgeschüttete, die drittletzte auf das in dem andern Widerstandsgefäss beobachtete Wasser. Die letzte Zeile gibt den Überschuss des Leitvermögens der Lösung über den Mittelwert der beiden Wasserbestimmungen.

In den drei letzten Spalten wurde ein Heber aus Glas 59, in den drei ersten ein solcher aus weniger gutem Glase gebraucht, der immer einige Male vorgespült werden musste, bis er konstante Werte gab. Es hat aber keinen Zweck, den Gruppen verschiedene Gewichte zu erteilen, denn beide führen zufällig auf nahe dasselbe Mittel. Dasselbe gilt von den beiden Verfahren der Wasserbestimmung. Als Gesamtmittel kommt, gültig für 21·1°:

$$f.10^6 = 0{\cdot}075.$$

In gewöhnlicher Weise berechnet sich der mittlere Fehler der Einzelbestimmung $= \pm 0{\cdot}005$ und des Resultats $= \pm 0{\cdot}002$. Die erstere Zahl wird als obere Grenze des möglichen Fehlers angenommen werden dürfen.

11. Thalliumbromür, *TlBr.*

Von Herrn Mylius gefällt mit Bromwasserstoffsäure aus verdünnter Lösung von $TlNO_3$ bei Zimmertemperatur. Das Nitrat war mit Schwefelwasserstoff von silberähnlichen Metallen befreit worden:

das dann umkristallisierte Salz, mit Salzsäure eingedampft, lässt sich vollkommen verflüchtigen. Die Bromwasserstoffsäure war, zur Befreiung von etwaigen Spuren *HCl*, bezw. *HJ*, über *KBr*, bezw. *TlBr* destilliert, wobei nur die mittlere Fraktion benutzt wurde.

Das schwach gelbliche *TlBr*, bei der Fällung käsig, nahm bald eine körnigere Beschaffenheit an. Es gab rein grüne Flamme. Gleich die ersten Aufgüsse lieferten konstante Zahlen, die sich auch nach längerem Erwärmen kaum änderten. Bestrahlung mit Sonne änderte das Leitvermögen nicht merklich.

Die Löslichkeit, etwa siebzehnmal grösser als die des Chlorsilbers, wächst mit der Temperatur rapide an, so dass das Leitvermögen um 26° dreimal so gross ist als bei 9°.

Unter reichlicher Anwesenheit von Salzteilchen stellte sich trotz der Unmöglichkeit, diese sehr fein zu verteilen, und trotz dem raschen Absinken, das Gleichgewicht von unten und von oben durch Schütteln in wenigen Minuten her und hielt sich dann konstant.

Aufguss Nr.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
nach		12 Min.	8 Min.	5 Min.	5 Min.	10 Min.
$\mathfrak{f}_{18} . 10^6$ =	193	192·8	192·1	192·2	191·7	192·3

Als gut verbürgt kann gesetzt werden:

$$\mathfrak{f}_{18} . 10^6 = 192{\cdot}2.$$

Temperatur. Für die ungesättigte Lösung sind die Koeffizienten der $^1/_{1000}$ Chlorürlösung (Seite 216) zu gebrauchen.

Gesättigt. Schwierigkeiten lagen nicht vor.

t =	+ 0·13°	9·37°	18·00°	25·68°
$\mathfrak{f}_t . 10^6$ =	69·2	108·0	192·2	305·9

12. Jodsilber, *AgJ*; 1901 mit Dolezalek.

Das Salz wurde dargestellt und behandelt wie das Bromsilber (Seite 218).

Das Jodsilber wird allen chemisch analytischen Hilfsmitteln gegenüber mit seiner Abgabe von weniger als 0·01 mg im Liter als merklich unlöslich bezeichnet werden dürfen. Es gelang jedoch, indem jetzt allen Umständen die mögliche Sorgfalt zu teil wurde, mittels des Leitvermögens ein Resultat zu erzielen, welches die Grössenordnung der Löslichkeit sicher darstellt, obwohl der ganze Betrag (etwa $^1/_{600}$ von *AgCl* und $^1/_{40}$ von *AgBr*) kleiner bleibt, als der bei dem Bromsilber erzielte mittlere Fehler des Resultats.

Das Leitvermögen des lösenden Wassers und die Temperatur bilden die Schwierigkeiten. Ein Fehler von 0·1° verdeckt nämlich die ganze

durch die Auflösung des Salzes bewirkte Änderung des Leitvermögens und die Schwankungen im Leitvermögen des Wassers übersteigen auch bei dem vorsichtigsten wiederholten Einfüllen die ganze zu messende Grösse. Für das Wasser bleibt also nur das bei dem Bromsilber beschriebene und brauchbar gefundene zweite Verfahren, nämlich sein Leitvermögen in dem Auflösungsgefäss selbst zu bestimmen, bevor sich das Salz gelöst hat. Die Fehlerquelle aus der Auflösung ist absolut genommen hier natürlich viel kleiner als bei dem löslichen Bromsilber.

Man nahm von der (sehr lange ausgewaschenen) Substanz eine geringe Menge, musste daher länger schütteln. Temperaturänderungen, die bei dem ganz gefüllten Gefäss zum Austreten kleiner Flüssigkeitsmengen neben dem Stöpsel führen können, wurden durch den Schüttelapparat (Seite 204) vermieden. Da die Versuche bis zu $^1/_2$ Stunde ausgedehnt wurden, so war gegen die Spur gelösten Jodsilbers sogar die Auflösung des Glases nicht ganz verschwindend. Man fand, dass in längern Zeiträumen das Leitvermögen der in demselben Gefäss dunkel stehenden Lösung durchschnittlich um $+ 0{\cdot}00063 . 10^{-6}$ / Stunde wuchs, und setzte die hieraus folgende kleine Korrektion in Rechnung.

Der etwa 100000 Ohm betragende Widerstand wurde, indem vor den Brückendraht sein neunfacher Widerstand vorgeschaltet war, durch Vergleich mit einer 10000 Ohm-Rolle bestimmt; das Tonminimum war durch Nebenschaltung der geeignetsten Kapazität eines kleinen Kondensators so gut wie möglich verschärft.

Tabelle 5.

AgJ. Löslichkeit bei 21°.

Versuch Nr.		1.		2.		3.		4.		5.
Temperatur t	=	20·70°		21·50°		21·50°		20·30°		20·20°
Wasser γ_t	=	1·0756		1·1026		1·1104		1·0636		1·0622
Lösung K_t beob.	14′	1·0780	16′	1·1054	12′	1·1123	12′	1·0652	9′	1·0645
Lösung K_t korrig.		1·0778		1·1053		1·1122		1·0651		1·0644
$\mathfrak{k}_t = K_t - \gamma_t$	=	0·0022		0·0027		0·0018		0·0015		0·0022
Lösung K_t beob.	29′	1·0785	31′	1·1059	30′	1·1122	31′	1·0659	19′	1·0646
Lösung K_t korrig.		1·0782		1·1056		1·1118		1·0656		1·0644
$\mathfrak{k}_t = K_t - \gamma_t$	=	0·0026		0·0030		0·0014		0·0020		0·0022
		Gewicht $^1/_2$						Gewicht 2		

Alle Leitvermögen sind mit 10^{-6} zu multiplizieren.
Die zweite Zeile enthält die Temperatur, auf welche reduziert wurde.

In der dritten Zeile der Tabelle steht das Leitvermögen γ des Ausgangswassers, bereits um $-0{\cdot}0001$ korrigiert wegen des Lösungsrestes, der immer nahe $^1/_{21}$ der ganzen Füllung betrug. Dann folgen, mit Angabe der seit der Wasserbestimmung verflossenen Minuten, in den Zeilen

4 und 7 zwei beobachtete Leitvermögen K' und K'' der Lösung, die je in der nächsten Zeile wegen der Zeit korrigiert werden (vgl. vor. Seite). Daran schliesst sich in der viertletzten und der letzten Zeile je die gesuchte Differenz f der Leitvermögen von Lösung und Wasser an.

Die Übereinstimmung betreffend ist zu beachten, dass die Einheit der letzten Stelle etwa $^1/_{250}{}^0$ entspricht; das in $^1/_2{}^0$ geteilte Thermometer liess aber Schätzungsfehler von über $^1/_{100}{}^0$ zu. Der zweite Versuch hat ein geringeres Gewicht, weil die Ablesung für das Wasser hier ganz nahe am Teilstrich lag. Dem vierten Versuch soll das doppelte Gewicht gegeben werden, weil hier alle Umstände, einschliesslich des Tonminimums, besonders günstig lagen.

Aus der viertletzten Zeile kommt dann der Mittelwert 0·00192, aus der letzten 0·00213. Es wird weniger wahrscheinlich sein, dass der Unterschied, wenn er nicht ganz zufällig ist, einer in der obern Zeile noch nicht erfolgten Sättigung entspringt, als dass die letzte Zeile etwas zu grosse Werte gibt, weil die Glasauflösung vielleicht während des Schüttelns etwas rascher geschieht, als angenommen wurde.

Als Resultat werde das, für 20·8° geltende Mittel gesetzt:

$$f.10^6 = 0{\cdot}0020;$$

sein möglicher Fehler wird $\pm 0{\cdot}0005$ nicht übersteigen.

13. Thalliumjodür, *TlJ*.

Aus $TlNO_3$ (vergl. Seite 221) in verdünnter Lösung mit Jodwasserstofflösung im Überschuss kalt gefällt (Mylius). Letztere war zunächst über rotem Phosphor und Jodkalium, dann noch einmal unmittelbar vor der Benutzung für sich destilliert, wobei der erste übergehende Teil verworfen wurde. Die Vorlage enthielt eiskaltes Wasser. Das gefällte flockige Salz verwandelte seine Orangefärbung binnen einiger Minuten in Citronengelb und wurde körniger, nach dem Auswaschen der Säuren wieder lockerer. Es gab, hiernach mehrere Tage dunkel unter Wasser gestanden, alsbald konstante Lösungen, die auch durch Digerieren sehr wenig beeinflusst wurden.

Beobachtet wurde zwischen blanken Elektroden, unter Ausschluss von Tageslicht; aber selbst kurze Bestrahlung mit Sonne änderte die gesättigte Lösung nicht nachweisbar.

Das Salz ist nach Äquivalenten etwa achtmal weniger löslich als das Bromür; die sehr grosse, beschleunigt steigende Wirkung der Temperatur ist (relativ) noch etwas stärker.

Nachwirkungen nach oben wie nach unten treten bei kleinern Mengen Salz stark hervor. In Lösungen, die beim Schütteln sehr trübe

sind, erfolgt das Gleichgewicht durch ständiges Schütteln des sonst sofort absinkenden Körpers in zwei Min. vollständig.

Mittels Wasser von 1·0 bis $1{\cdot}2.10^{-6}$ erhielt man:

$\mathfrak{k}_{18}.10^6 =$ (22·4) 22·29 22·23 22·27

22·3 ist also gut verbürgt.

Temperatur. Ungesättigt gelten merklich die Koeffizienten von 0·001 *TlCl*.

Gesättigt. An zwei Aufgüssen wurde gefunden:

t	= 18·01°	26·02°	18·18°	18·11°	9·90°	18·01°
$\mathfrak{k}_t.10^6$	= 22·30	39·43	22·60	22·42	11·92	22·24

14. Kupferjodür, *CuJ*; 1890 mit Rose.

Kalt gefällt aus Kupfersulfatlösung nach Zusatz von schwefliger Säure mit Jodkalium in Überschuss.

Die Versuche ergaben zunächst nur ganz unsicheres, ausser dass die Löslichkeit gering ist. Nach mehrmaliger Behandlung mit Wasser wurde bei einem neuen Aufguss $\mathfrak{k}.10^6$ gefunden: nach 1 Min. 3, nach 40 Min. 5, nach 23 Tagen aber 24. Vielleicht hat dabei eine Abgabe etwa von mitgerissenem *KJ* oder $CuSO_4$ stattgefunden, oder es hat sich Jodwasserstoff gebildet. Ein $2^1/_2$ Jahre gestandener Wasseraufguss zeigte sogar $\mathfrak{k}.10^6 = 460$, der Bodenkörper war teilweise rötlich geworden.

Nunmehr kamen kleinere Zahlen, aber auch nicht zu einem erkennbaren Endwerte führend:

nach	7 Min.	20 Min.	40 Min.	24 Stdn.	Ferner 3 Stdn.	6 Stdn.	27 Stdn.
$\mathfrak{k}.10^6$	= 1·3	2·0	2·6	4·9	1·1	3·1	3·6

15. Rotes Quecksilberjodid, HgJ_2; 1892 mit Rose.

Gefällt aus Chloridlösung mit Jodkalium. Das Salz gehört zu denen, die man praktisch als unlöslich bezeichnen kann. Die gefundene Vermehrung des Leitvermögens des Wassers bei Sättigung lag zwischen 0·1 und $0{\cdot}3.10^{-6}$ und wuchs auch in grossen Zeiträumen nicht stärker als die Glaswand erklärt; in $2^1/_2$ Jahren nur bis 5.10^{-6}. Die Zahl

$$0{\cdot}2.10^{-6},$$

die man nach den Versuchen schätzen wird, mag eher zu gross als zu klein sein. Ein in Betracht kommendes eigenes Leitvermögen hat das feste Salz nicht.

16. Kupferrhodanür, *CuSCN*; 1890 mit Rose.

Hergestellt wie das Jodür. Sowie bei diesem, liess sich auch hier kein Zahlenwert feststellen; weder an dem frischen noch an dem $2^1/_2$ Jahre ausgewässerten Salz. Der Zuwachs des Leitvermögens betrug:

in	¼ Stdn.	1 Stdn.	3 Stdn.	10 Stdn.	50 Stdn.	90 Stdn.
$\mathfrak{k}_{18} \cdot 10^6 =$	0·1	0·3	0·4	0·8	1·6	2·2

Der Temperaturkoeffizient der Lösung, die mit dem Salz in Berührung stand, nach 50 Stunden $\alpha_{18} = 0{\cdot}023$ ist nicht anders, wie durchschnittlich bei einer ungesättigten Salzlösung. Zwischen 0·1 und $0{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ wird die richtige Zahl für $\mathfrak{k}$ wohl liegen.

Jodate.

Von den ziemlich zahlreichen schwerlöslichen Jodaten wurden als Salze eines einwertigen und eines zweiwertigen Metalles das Silber- und das Bleijodat bestimmt[1]). Beide zeichnen sich bei geringer Löslichkeit durch einen starken Zuwachs mit der Temperatur aus.

17. Silberjodat, $AgJO_3$.

Aus Nitratlösung mit Natriumjodat gefällt (Funk). Trocken zerrieben. Im dämmrigen Zimmer beobachtet.

Das Gleichgewicht stellte sich nach oben und unten, trotz dem enormen Temperatureinflusse fast momentan her. Man erhielt nach 1 Tag Auswaschen 12·6, nach 3 Tagen 12·3, nach 6 Wochen (mit Wasser $1{\cdot}10 \cdot 10^{-6}$) 11·8 und 12·0. Aus letztern Zahlen also:

$$\mathfrak{k}_{18} = 11{\cdot}9 \cdot 10^{-6}.$$

Temperatur. Ungesättigt entnehmen wir den Ionenbeweglichkeiten: $1 + 0{\cdot}0231\,(t-18) + 0{\cdot}00009\,(t-18)^2$.

Gesättigt. Die Beobachtungen der Tabelle 6 (vergl. auch S. 206) verlaufen wegen der raschen Herstellung des Gleichgewichts und des mittlerweile erzielten guten Glases besonders gut.

Tabelle 6.

$AgJO_3$.

Zeit	Temp t	Seit	Leitvermögen K_t	Leitvermögen K_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_t	$K_t - \gamma_t = \mathfrak{k}_t$
0h 0′	**18·71°**	1 Stde.	**13·57**	**12·99**	1·10	1·12	**12·45**
18	**26·60**	10 Min.	**21·53**		(1·21)	1·51	**20·02**
35	**18·25**	15 „	**13·30**	**13·10**	(1·21)	1·22	**12·08**
1	**9·43**	12 „	**7·85**		(1·23)	0·99	**6·86**
1 15	**17·99**	10 „	**13·09**	**13·10**	1·23	1·23	**11·86**
3	**18·53**	2 Stn.	**13·55**	**13·12**	1·23	1·25	**12·30**

Der hervorragend grosse Einfluss der Temperatur äussert sich auch hier in stark beschleunigter Form. Die Koeffizienten kommen denen des Chlorsilbers nahe.

[1]) Über Calciumjodat siehe Mylius, Dietz, Funk und v. Wrochem, Wissenschaftliche Abhandl. der Physik.-Techn. Reichsanstalt III, 446 (1900).

18. Bleijodat, $Pb(JO_3)_2$.

Aus Nitrat mit Natriumjodat gefällt (Funk). Trocken zerrieben. Trotz vorgängigem Auswaschen enthielt das Bleijodat zunächst noch reichlich Natrium, welches erst durch vieltägiges kaltes Wässern oder längeres Digerieren bei 30° ausgezogen wurde. Die Auflösung geschieht rasch, solange feine Flocken reichlich vorhanden sind. Übersättigung beim Abkühlen war mehrfach augenfällig.

Eine Probe zeigte nach sechswöchentlichem Auswaschen, wobei die Zahlen allmählich abnahmen, zwischen platinierten Elektroden:

$\mathfrak{k}_{18} \cdot 10^6 =$ 6·7 6·6 6·6

Eine andere, $1^1/_2$ Tag bei 30° digeriert gewesen, gab zwischen blanken Elektroden:

5·9 5·9 5·9 6·0

Den letztern Zahlen ein grösseres Gewicht beilegend, setzen wir:

$$\mathfrak{k}_{18} \cdot 10^6 = 6{\cdot}2.$$

An den Elektroden finden sich nachher zahlreiche kleine, in 30% Salpetersäure nur langsam gelöste Kristalle, und zwar an den blanken überall, an den platinierten nur an den geschwärzten Flächen. Es scheinen also die wohl mit dem grossen Temperatureinfluss (vergleiche unten) zusammenhängenden Ausscheidungen mit Vorliebe an das Platin zu gehen.

Temperatur. Ungesättigt. Aus den Ionenbeweglichkeiten kommt (Kohlrausch, loc. cit):

$$1 + 0{\cdot}0240\,(t - 18) + 0{\cdot}00011\,(t - 18)^2.$$

An einer klaren Lösung fand man 0·023 und 0·0001, also in Anbetracht des kleinen Leitvermögens und der Einflüsse des Filtrierens genügend nahe dasselbe.

Bemerkenswert ist, dass die klare Lösung durch Schütteln mit Luft ihr Leitvermögen verminderte; ob Kohlensäure hier mitspielt, mag dahingestellt bleiben.

Gesättigt. Den Verlauf zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7.

$Pb(JO_3)_2$.

Zeit	Temp. t	Seit	Leitvermögen k_t	Leitvermögen k_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_t	$K_t - \gamma_t = \mathfrak{k}_t$
0h—9h	17·08°	6 Stdn.	6·97	7·31	1·33	1·30	5·67
17h 0′	9·17	45 Min.	4·64		(1·33)	1·06	3·58
17 30	17·20	40 Min.	6·99	7·29	1·33	1·30	5·69
18 0	25·77	25 Min.	10·80		(1·40)	1·66	9·14
27	17·01	9 Stdn.	7·02	7·39	1·41	1·38	5·64

Sulfate.

Zu den gering löslichen Salzen gehören in unserer Gruppe das Baryum-, Strontium- und Bleisulfat. Die Löslichkeit des Gipses war freilich durch chemische Methoden wohl schon hinreichend klargestellt; aber besonders für die Anwendung von Lösungen zu Messzwecken schien ein eingehendes Studium angezeigt.

Nur bei Strontiumsulfat machte die Trägheit der Lösung etwas Schwierigkeit. Der Temperatureinfluss zeigt sich in dieser Gruppe kleiner. Untersucht wurden meist sowohl mineralische wie künstliche Salze.

19. Baryumsulfat, $BaSO_4$; 1889—1892 mit Rose.

Die Versuche gehörten zu den frühesten.

Das Gleichgewicht wurde in kurzer Zeit ($^1/_4$—$^1/_2$ Stunde) merklich erreicht. Die Löslichkeit steigt mit der Temperatur beschleunigt. Schwerspat ergab sich um reichlich 10% löslicher als gefälltes Salz.

a. Gefälltes Salz; aus Chlorbaryumlösung kalt mit verdünnter Schwefelsäure.

Das Wasser war bei den ersten Versuchen minder gut ($\gamma.10^6 = 2{\cdot}5$). Man erhielt bei verschiedenen Aufgüssen:

$t_{18}.10^6 =$ 2·18 2·20 2·23 2·33 2·26; Mittel = 2·24.

$2^1/_2$ Jahre unter Wasser gestanden (welches dann das Leitungsvermögen 9.10^{-6} gezeigt hatte), mit Wasser 1·1:

2·44 2·68 2·45 2·38 2·38; Mittel = 2·46.

b. Schwerspat. Mit Wasser 2·5:

$t_{18}.10^6 =$ 2·58 2·46 2·54 2·81; im Mittel = 2·60.

Mit Wasser 1·4 bis 1·1:

2·98 2·88 2·66; im Mittel = 2·84.

$2^1/_2$ Jahre gewässert (der alte Aufguss hatte 28.10^{-6}). Dann mit Wasser 1·1: 2·80 2·79 2·68; im Mittel = 2·74.

An beiden Präparaten scheint es, dass f in dem reinern Wasser ein wenig grösser ausfällt, so dass aus diesem Grunde die grössern Zahlen hier zu bevorzugen wären. Ausserdem aber zeigt das Mineral sich deutlich etwas löslicher als das gefällte Salz[1]).

[1]) Herr Hulett (Diese Zeitschr. **37**, 398. 1901) meint, dass die Zahlen durch die Feinheit des Korns etwas zu gross ausgefallen seien, und dass auch der Unterschied zwischen gefälltem und mineralischem Salz hierauf hinauskommen könnte. Diese Ansicht lässt sich nicht mehr kontrollieren. Die Tatsache, dass die Präparate nach $2^1/_2$jährigem Aufbewahren unter Wasser keine kleinern Zahlen erkennen lassen, spricht jedoch nicht für die Richtigkeit. Auch hatten die Versuche der ersten Periode allein sich schon über zwei Monate erstreckt. Nach der Theorie von

Man wird aus den Beobachtungen ableiten:

für gefälltes Salz	$\mathfrak{k}_{18} . 10^6 = 2{\cdot}4$
für Schwerspat	„ $= 2{\cdot}8$

Temperatur. Für die ungesättigte Lösung gilt der aus den freien Ionen berechnete Ausdruck (Kohlrausch loc. cit.):

$$\mathfrak{k}_t = \mathfrak{k}_{18}[1 + 0{\cdot}0232(t - 18) + 0{\cdot}0001(t - 18)^2].$$

Zufällig genau dasselbe wurde durch Beobachtung gefunden.

Gesättigt. Dass die Löslichkeit mit der Temperatur wächst, zeigen schon die Nachwirkungen, welche den Abkühlungen oder Erwärmungen folgen und sich im letztern Fall als recht hartnäckige Übersättigungen deutlich bemerkbar machen (vergl. in der Tabelle die Zeiten 0 Stdn. 33 Min. und 8 Stdn. 3 Min.). Eine Bestimmung an gefälltem $BaSO_4$ gibt Tabelle 8.

Tabelle 8.

$BaSO_4$, gefällt.

Zeit	Temp. t	Seit	Leitvermögen K_t	Leitvermögen K_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_t	$K_t - \gamma_t = k_t$	$1{\cdot}069\, k_t = \mathfrak{k}_t$
0h	18·85°	12 Stdn.	3·44	3·34	1·14	1·15	2·29	2·44
0 28′	26·75	½ „	4·52		(1·17)	1·43	3·09	3·30
0 33	17·9	5 Min.	3·57	(3·58)				
2 40	18·48	2 Stdn.	3·47	3·41	1·18	1·19	2·28	2·43
4 30	18·12	4 „	3·43	3·41	„	1·18	2·25	2·40
7 20	0·80	2½ „	1·77		„	0·73	1·04	1·11
7 55	0·75	3 „	1·75		„	0·73	1·02	1·09
8 3	16·45	8 Min.	3·00	(3·18)	„			
8 40	16·12	¾ Stdn.	3·14	3·36	„	1·14	2·00	2·14
11 0	17·95	2 Stdn.	3·36	3·37	1·18	1·18	2·18	2·33

Ähnlich ergab sich an Schwerspat mit Wasser 1·02, bezw. $1{\cdot}2 . 10^{-6}$ in guter Übereinstimmung:

für	3·50°	17·45°	33·44°	bezw. 3·20°	17·85°	33·10°
$\mathfrak{k}_t . 10^6 =$	1·39	2·57	4·54	1·40	2·60	4·56
		im Mittel also für	3·35°	17·65°	33·27	
		$\mathfrak{k}_t . 10^6 =$	1·39	2·59	4·55	

Der Gang ist bei dem Mineral und dem künstlichen Salz innerhalb der Beobachtungsfehler gleich; ersteres zeigt bei gleicher Temperatur immer eine um 10—15% grössere Löslichkeit als das letztere.

20. Strontiumsulfat, $SrSO_4$; 1890 mit Rose.

Das Salz ist etwa 50mal löslicher als Baryumsulfat, aber recht träge im Auflösen, nachdem beim Auswaschen viel von den feinen

Herrn Hulett aber müssten die feinern Teile sich zu Gunsten der gröbern verlieren (Hulett, loc. cit. 403). Nicht auswaschbare Spuren von Verunreinigungen des Minerals können natürlich nicht mit Bestimmtheit abgeleugnet werden.

Teilen verbraucht ist. Die Sättigung erfolgt dann so langsam, dass die Beurteilung des eingetretenen Gleichgewichts erschwert wird.

Gefälltes Sulfat und Cölestin liessen keinen Unterschied feststellen. Von der Temperatur zeigte sich in den angewandten Grenzen die Löslichkeit so gut wie unabhängig.

a. Gefälltes Salz; aus Chlorstrontiumlösung kalt mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuss.

Sehr reichliche Mengen lieferten in einigen Stunden $f.10^6 = 127$, auch nach ein- bis zweijährigem Auswässern (wobei der Aufguss 138 erreicht hatte). Bei mässigen, oft ausgewässerten Mengen stellte sich, wie bemerkt, das Gleichgewicht sehr langsam her; nach Wochen wurde aber der obige Wert nahe erreicht.

b. Cölestin. An einer Probe aus Girgenti setzten die Leitvermögen bei Anwendung grösserer Mengen des gepulverten Minerals mit 190 ein. Nach dreiwöchentlichem Auswässern entstand aber nach fünftägiger Lösung ebenfalls 127, nach einem Jahr freilich 145.

Ein anderes Mineral unbekannter Herkunft zwei Monate lang gewässert, gab dann gleichfalls 127, so dass ich:

$$f_{18}.10^6 = 127$$

für das gefällte und das mineralische Strontiumsulfat für genügend sicher gestellt halte.

Temperatur. 1. Klar, fast gesättigt:

$$f_t = f_{18}[1 + 0{\cdot}0230(t - 18) + 0{\cdot}00009(t - 18)^2].$$

2. Gesättigt. a. Gefälltes Salz. Wasser 1·7 bis $3{\cdot}0.10^{-6}$:

	2·85°	10·18°	17·38°	32·26°
$f.10^6 =$	85·8	105·5	126·7	173·1
b. Cölestin:	3·27°		17·69°	32·50°
$f.10^6 =$	87·0		127·6	174·7

Der Gang unterscheidet sich von dem der konstanten Lösung kaum.

21. Calciumsulfat, Gips, $CaSO_4 + 2H_2O$; 1890 mit Rose.

Der Gips gehört mit seiner Lösung von etwa 2 g/Liter noch zu den Körpern, bei denen die elektrische Methode Vorteile bietet.

Gesättigte Gipslösung eignet sich durch ihre leichte Herstellung als Eichflüssigkeit. Das Leitvermögen, etwa dem einer $^1/_{60}$-norm. KCl-Lösung entsprechend, ist noch nicht zu gross für die gebräuchlichen Widerstandsgefässe kleinster Kapazität, reicht aber auch bis zu ziemlich grossen Kapazitäten aus. Günstig ist zugleich der Umstand, dass die Sättigung sich mit der Temperatur wenig ändert. Man kann den Vorrat unter Wasser lange aufbewahren, vor dem Gebrauch event.

einen neuen Wasseraufguss geben. Die Sättigung erfolgt bei reichlicher Anwesenheit von Gips rasch.

Um zu sehen, wie zuverlässig die Eichflüssigkeit ist, habe ich zahlreiche Gipssorten untersucht. Die Abweichungen erreichten bei kristallisiertem Gips nicht 1%.

Zur Anwendung schabt und zerreibt man 10 oder 20 g in einer reinen Porzellanschale und beschickt das Salz in einer guten Flasche mit Wasser. Zwei- bis viermal ausgewaschen, wobei man das Wasser je einige Stunden unter Schütteln darauf lässt und nach dem Absetzen abgiesst oder abhebert, erhält der Gips einen neuen Aufguss, der nach $^1/_2$—1 Stunde, öfters bei konstanter Temperatur geschüttelt (wobei es auf $\pm 1^0$ nicht ankommt) als gesättigt betrachtet werden darf. Übersättigung nach höherer Temperatur kann wohl leichter einen kleinen Fehler bewirken als Untersättigung. Die Lösung wird dann mit nicht zu viel Trübung (die, wenn sie stark ist, das Leitvermögen bis —1% geändert erscheinen lässt) bei derselben Temperatur zum Eichen benutzt.

Die einzelnen Sorten zeigten bei 18° die folgenden Leitvermögen:

Gipskristalle	von Friedrichroda		von Lüneburg	unbekannter Herkunft	
	Nr. 1	Nr. 2	gelblich	weiss	gelblich
$\mathfrak{k}.10^6 =$	1881	1887	1887	1890	1882.

Fasergips von Hochfelden	Körniger Gips	Derber Gips von Nordhausen	Gips von einer Büste
1886	1904	1897	1898

Das Mittel aus allen Zahlen ist 1890. Die Kristalle allein geben:

$$\mathfrak{k}_{18}.10^6 = 1885.$$

Die möglichen Einzelfehler mitgerechnet wird man mit den Kristallen auf $\pm {}^1/_2\%$ sicher arbeiten, was für viele Zwecke ausreicht.

Gefälltes Calciumsulfat gab nahe dasselbe.

Temperatur. 1. Klar, etwa bei 0° gesättigt.

Calciumsulfat gehört zu den wenigen Salzen, deren Leitvermögen sich auch in mässigen Temperaturintervallen nicht genähert als quadratische Funktion der Temperatur ausdrücken lässt; dasselbe wächst vielmehr anfangs etwas beschleunigt, später verlangsamt an. An der untersuchten, bei 0° nahe gesättigten Lösung ($\varkappa_{18}.10^6 = 1740$) wurde der Anstieg gegen 25° hin am steilsten gefunden, zwischen 15 und 35° etwa ändert er sich daher wenig.

Tabelle 9, graphisch interpoliert, enthält das Verhältnis des Leitvermögens bei t^0 zu dem bei 18°. Die Zahlen, welche von 40° an auf-

wärts den weitern Gang genähert darstellen, sind aus einer Lösung von $\varkappa_{18} \cdot 10^6 = 1600$ abgeleitet.

Tabelle 9.

$CaSO_4$ konstante Lösung, bei 0° gesättigt: $\frac{\varkappa_t}{\varkappa_{18}}$.

$t =$	0°	2°	10°	18°	26°	34°	
$\varkappa_t/\varkappa_{18} =$	0·625	0·666	0·830	1·000	1·179	1·354	
$t =$	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$\varkappa_t/\varkappa_{18} =$	1·488	1·699	1·908	2·086	2·247	2·385	2·492

2. Gesättigt. Die beiden in Tabelle 10 gegebenen Reihen beziehen sich auf zwei Aufgüsse (Wasser etwa 10^{-6}) desselben Friedrichrodaer Gipspulvers. Auf Übersättigungen, die nach dem Erwärmen ziemlich hartnäckig zurückbleiben können, ist geachtet worden. Sonstige Schwierigkeiten bestehen nicht. Die beiden Reihen stimmen auch gut überein.

Tabelle 10[1]).

Gips, gesättigt.

$t =$	−1·00°	+0·52	9·98	18·16	25·18	31·67
$\mathfrak{k}_t =$	1055	1101	1489	1889	2223	2522
$t =$	+0·50°	9·90	14·56	18·28	25·12	31·31
$\mathfrak{k}_t =$	1095	1487	1709	1893	2219	2495

22. Bleisulfat, $PbSO_4$; 1889 mit Rose.

Aus Acetatlösung kalt mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gefällt. Das Salz gehört zu denen, welche wenig Schwierigkeit machen. Die Sättigung erfolgte rasch und führte bald zu konstanten Zahlen, etwa zwölfmal grösser als bei Baryumsulfat. Nur auf Übersättigungen nach Temperaturerhöhung muss man sorgfältig achten, besonders in der Kälte, wo sie langsam verschwinden.

Mit der Temperatur wächst die Löslichkeit, wie schon aus dem eben Gesagten folgt.

Die Haltbarkeit einer über dem Bodenkörper aufbewahrten Lösung war Monate hindurch sehr gut.

Bei 18° wurden Zahlen zwischen 31·8 und 32·8 gefunden, als Mittel: $\mathfrak{k}_{18} \cdot 10^6 = 32{\cdot}4$.

---

[1]) Die von Herrn Hulett soeben beobachteten Zahlen (Diese Zeitschr. **42**, 579. 1903) schliessen sich denen der Tabelle 10 befriedigend, nämlich bis auf höchstens $^1/_2$% Abweichung an. Es ist deswegen nicht zu verstehen, dass derselbe Verf. an anderer Stelle (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**, 678. 1902) sagt, die Lösungen von Kohlrausch und Rose seien etwa 4% zu konzentriert; auch wenn man diese Bemerkung auf die etwas grössere Mittelzahl aus allen Gipsen bezieht (S. 230).

Temperatur: Eine ungesättigte Lösung ist nicht untersucht worden. Man wird annehmen dürfen (Kohlrausch loc cit.):

$$f_t = f_{18}[1 + 0{\cdot}023_5(t - 18) + 0{\cdot}0001\,(t - 18)^2].$$

Gesättigt. In Tabelle 11 (vgl. Seite 206) sind ausser den massgebenden Zahlen einige Beispiele hartnäckiger Übersättigung (0 Stdn. 30 Min. und 42 Stdn. 40 Min.) und umgekehrt sehr rascher Sättigung (25 Stdn. 39 Min.) aufgenommen. Die Zahlen bilden trotz der langen Ausdehnung des Versuchs eine gut zusammenhängende Reihe.

Tabelle 11.

$PbSO_4$.

Zeit	Temp. t	Seit	Leitvermögen K_t	K_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_{18}	γ_t	$Kt - \gamma_t = k_t$	$1{\cdot}069\,k_t = f_t$
0h	17·08°	3/4 Stn.	31·36	32·21	1·58	1·54	29·82	**31·88**
0 30′	3·54	1/4 „	(20·92)					
16h bis 22h	3·48		19·35		(1·60)	1·05	18·30	**19·57**
25 37′	17·01	10 Min.	31·33	32·24	1·61	1·57	29·76	**31·81**
25 39	33·95	2 „	(48·86)					
26 40	33·23	1 Std.	49·2		(2·7)	3·8	45·4	**48·5**
30 bis 42h	16·85		32·43	33·48	2·8	2·7	29·73	**31·78**
42 40′	+ 0·23	1/2 „	(19·28)					
64 0	+ 1·00	2 „	17·76		(2·9)	1·7	16·06	**17·17**
65 30	— 0·26	1 1/2 „	16·94		(2·9)	1·7	15·24	**16·29**

Gefriert.

Chromate.

Untersucht wurden das Baryum-, Silber- und Bleisalz; ausserdem werden einige Beobachtungen über die merkwürdige Trägheit und Einseitigkeit des wasserfreien Calciumchromats mitgeteilt. Die andern Salze geben im Gegenteil bald deutlich Gleichgewicht und liessen sich deswegen sicher untersuchen. Das Bleisalz ist so gut wie unlöslich, Baryumchromat in tiefer Temperatur dem Sulfat nahe gleich, aber mit der Temperatur viel stärker wachsend. Silberchromat rechnet schon zu den löslichern Salzen.

23. Baryumchromat, $BaCrO_4$, 1890 mit Rose.

Aus $BaCl_2$-Lösung mit K_2CrO_4 kalt abgeschieden. Schon wenige Minuten brachten die Lösung der Sättigung nahe. Verschiedene Aufgüsse nach 1 bis 4 Stdn. bei 18°: 3·37, 3·20, 3·24, 3·16, so dass man als sichergestellt annehmen kann:

$$f_{18}.10^6 = 3{\cdot}20.$$

Die letzte Zahl wuchs in 24 Stdn. auf 3·3. Zweijährige Aufbewahrung unter Wasser liess das Salz merklich ungeändert.

Temperatur. Gesättigt; die Tabelle angeordnet wie Tabelle 1, Seite 206 (die Leitvermögen also auch hier ausser der letzten Spalte

auf $Hg = 10^{10}$ bezogen). Die erste Zahl soll nur zeigen, dass nach 2 Min. am Gleichgewicht nur wenig fehlt. Ein zweites Salz zwischen Zimmertemperatur bis etwas unter 0° gab merklich dasselbe.

Tabelle 12.

$BaCrO_4$.

Zeit	Temp. t	Seit	Leitvermögen K_t	Leitvermögen K_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_t	$K_t - \gamma_t = k_t$	$1{\cdot}069\, k_t = \mathfrak{k}_t$
0h	16·27°	2 Min.	(3·77)					
2	17·77	2 Stn.	4·26	4·30	1·25	1·25	3·01	3·22
7 30′	— 0·88	2 „	1·78		(1·27)	0·71	1·07	1·14
10	15·97	4 „	4·03	4·38	1·33	1·26	2·77	2·96
10 50	27·92	3/4 „	6·34		(1·36)	1·70	4·64	4·96
11	17·07	6 Min.	4·24	4·41	1·36	1·33	2·91	3·11
11 25	28·24	10 „	6·45		(1·40)	1·76	4·69	5·01
12	16·17	40 „	4·14	4·47	1·42	1·35	2·79	2·98

24. Calciumchromat, $CaCrO_4$[1]).

Die wasserhaltigen Modifikationen lösen sich so reichlich, dass das Leitvermögen zur Untersuchung wenig geeignet ist. Wasserfreies, durch Glühen hergestelltes Salz anderseits hat in mässiger Zeit eine geringe Löslichkeit, die aber in Wochen und Monaten immer anwächst. Man fand:

Nach	11 Min.	6 Stdn.	9 Stdn.	33 Stdn.	8 Tagen	42 Tagen
$\mathfrak{k}_{18} \cdot 10^6 =$	1070	1520	1770	2370	3090	6450
Nach	47 Tagen	130 Tagen	460 Tagen	1540 Tagen		
$\mathfrak{k}_{18} \cdot 10^6$	9700	13900	14900	15400		

Nach 42 Tagen war der Vorrat an Salz ergänzt worden. Es ist nach obigen Zahlen selbst in den Zeiträumen von 15 Monaten an bis 4 Jahre nach dem Aufgiessen des Wassers die Konzentration noch gewachsen, wobei freilich zugleich etwas verdunstet sein wird. Die letzte Lösung ist ungefähr 1/3 normal.

Konzentriertere Lösungen, mit wasserfreiem $CaCrO_4$ beschickt, änderten in gewöhnlicher Temperatur ihre Konzentration nicht merklich. Das Leitvermögen $22\,550.10^{-6}$ einer 1/2-norm. hielt sich 10 Tage hindurch ungeändert; 50 ccm einer Normallösung, mit 0·8 g ganz feinen Pulvers oft geschüttelt, ging von 39160 in 5 Tagen auf 39070 und in den nächsten 7 Tagen auf $38\,980.10^{-6}$ herunter, was jedesmal einem Ausscheiden von 3/1000 der ganzen oder 2/1000 der über die Sättigung hinaus gelösten Salzmenge entspricht. Also auch in der dreifach übersättigten Lösung eine erstaunlich träge Reaktion. Das nachher getrocknete Salz verlor

[1]) Vergl. Mylius und v. Wrochem, Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 3689.

durch schwaches Glühen nur $1^1/_2$ mg; es war also merklich wasserfrei geblieben.

Diese im erstern Falle binnen 10 Tagen vollkommene Passivität des geglühten Salzes bestand in höherer Temperatur nicht mehr, denn viertelstündiges Kochen brachte, obwohl etwa ein Viertel des Wassers dabei verdampft war, das ursprüngliche Leitvermögen $\varkappa_{18} = 22550$ der halbnormalen Lösung auf 18800 herab (etwa 0·4-norm.) und darauffolgendes 18stündiges Digerieren bei 60 bis 70° auf 14400 (etwa 0·3-norm.). Auch letztere Zahl liegt aber noch erheblich oberhalb der Sättigung, die nach Mylius und v. Wrochem, mit wachsender Temperatur stark abweichend, bei 60° nur 0·1-norm. beträgt (Mylius und v. Wrochem, loc. cit. p. 3693).

Die auch von Mylius und v. Wrochem hervorgehobene Trägheit, mit welcher die Lösung des geglühten $CaCrO_4$ sich dem Gleichgewicht von oben nähert, ist also auch in höherer Temperatur ausserordentlich gross, so dass es schwierig sein wird, die Löslichkeit durch Ausgehen vom Übersättigungszustande aus zu kontrollieren.

25. Silberchromat, Ag_2CrO_4; 1890 mit Rose.

Aus $AgNO_3$ mit K_2CrO_4 im Überschuss kalt gefällt; dunkel aufbewahrt.

Die Auflösung geschieht ziemlich rasch. Die Lösung hielt sich gut. Nach $2^1/_2$jährigem Stehen unter Wasser zeigte sich kein Unterschied. Mit der Temperatur wächst die Löslichkeit stark. Verschiedene Aufgüsse ergaben netto 18·3, 18·7, 18·2 und 18·7; im Mittel:

$$\mathfrak{k}_{18} . 10^6 = 18{\cdot}5.$$

Temperatur. Ungesättigt wird, wenn man den Temperaturkoeffizienten von CrO_4 dem von SO_4 gleich setzt:

$$\mathfrak{k}_t = \mathfrak{k}_{18}[1 + 0{\cdot}0228\,(t - 18) + 0{\cdot}000\,09\,(t - 18)^2].$$

Gesättigt. Schwierigkeiten bestanden nicht, so dass es genügt, die Resultate mitzuteilen, die nach Abrechnung des Wassers (1·4 bis 1·6) in $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ gegeben werden.

t =	0·26°	14·82°	17·07°	30·76°	37·30°
$\mathfrak{k}_t . 10^6$ =	6·67	15·61	17·78	35·0	46·0

Bei etwa 75° fand sich $\mathfrak{k} . 10^6 = 160$.

26. Bleichromat, $PbCrO_4$; 1890 mit Rose.

Aus Acetat mit Kaliumchromat gefällt. So gut wie unlöslich.

Nach 1 Stunde etwa $0{\cdot}1 . 10^{-6}$, nach 27 Stdn. $0{\cdot}2 . 10^{-6}$. Erstere Zahl mag angenommen werden.

Karbonate.

Die Karbonate der alkalischen Erden zeigen nicht die Reihenfolge ihrer Löslichkeit nach den Atomgewichten, wie sie sich bei den Sulfaten umgekehrt und bei den Oxalaten direkt ausspricht. Am wenigsten löslich ist das Salz des Strontiums; die von Baryum und Calcium nach Äquivalenten gerechnet, sind voneinander wenig verschieden und durchschnittlich im Verhältnis 5:3 löslicher als jenes.

Mit der Temperatur wächst die Löslichkeit, bei dem Strontiumkarbonat relativ am stärksten.

Kohlensaures Blei ist viel weniger löslich als alle drei genannten. Die Zahl ist so klein, dass bei einem Karbonat hier aus dem Leitvermögen schwerlich Quantitatives für die gelöste Menge geschlossen werden kann.

Kristallwasserbestimmungen wurden nur bei $MgCO_3$ b. gemacht.

An dem käuflich reinen Magnesiumkarbonat a. waren keine konstanten Zahlen zu erhalten; das Salz mag ein Gemisch verschiedener Hydrate gewesen sein. Dagegen gab $MgCO_3 + 3\,H_2O$ in zwei von Herrn Mylius bereiteten Präparaten deutliche Zahlen.

Ziemlich konstante Zahlen gab „Magnesia alba“ $MgO_2H_2 + 4\,MgCO_3$.

27. Baryumkarbonat, $BaCO_3$. Mit Rose 1889.

Aus Chloridlösung mit Ammoniumkarbonat im Überschuss unter Zusatz von Ammoniaklösung kalt abgeschieden. Ebenso war das Strontiumsalz dargestellt.

Die Lösung erfolgte sehr rasch, in wenigen Minuten der Sättigung nahe kommend. Der Gleichgewichtszustand erhielt sich dann lange ungeändert. Verschiedene Aufgüsse (Wasser 1·6 bis $1{\cdot}8.10^{-6}$) gaben:

25·4 25·5 25·7 25·6 25·8 26·2 24·9 25·1 25·3

im Mittel: $f_{18}.10^6 = 25{\cdot}5$.

Temperatur. Das Widerstandsgefäss hatte kein inneres Thermometer. Im Bade erhielt man:

7·63°	17·60°
16·24	24·76

Die Löslichkeit wächst also mit der Temperatur.

28. Strontiumkarbonat, $SrCO_3$; 1890 mit Rose.

Der allerdings reichliche Vorrat gebrauchte längeres Auswässern um von einer grossen Anfangslöslichkeit ($\varkappa.10^6 > 100$) zu einem konstanten Endwert zu kommen. Der alsdann trocken zerriebene Körper gab noch etwas weniger. Da die Löslichkeit klein ist, so könnte schon die Beschaffenheit des Wassers bei einem Karbonat ähnliche Schwankungen bewirken.

Man fand (mit Wasser 1·2 bis 1·4) am feuchten Niederschlage:

$l_{18}.10^6 =$ 17·0 16·7 16·5; im Mittel 16·7

Mit Wasser 1·5 bis 1·7 am trocken zerriebenen Salz:

15·4 15·1 15·1 16·0; im Mittel 15·4.

Hiernach werde angenommen:

$$l_{18}.10^6 = 16·0$$

Temperatur. Die Löslichkeit wächst beschleunigt. Der relative Gang ist bei beiden Präparaten fast derselbe. Feuchter Niederschlag:

+ 0·80°	2·62	4·93	17·16	34·7	37·7
8·17	8·79	9·69	16·12	29·3	32·1

Getrocknet zerriebenes Salz:

2·23°	17·59°	36·8°
7·28	14·11	27·2

29. Calciumkarbonat, $CaCO_3$; 1890 mit Rose.

Ausser gefälltem Salz wurden Kalkspat und Aragonit untersucht. Die Sättigung erfolgt rasch; sie erreichte bei Aragonit um 15% höhere, bei Kalkspat um 3 bis 4% niedrigere Werte als bei dem gefällten Salz. Mit der Temperatur wächst die Löslichkeit, aber nicht stark.

a. Gefälltes Salz. Aus Chlorcalciumlösung mit Ammoniumkarbonat. Die Leitvermögen der Sättigung wurden gefunden mit Wasser $1·5.10^{-6}$:

28·1 29·1 28·6 28·9 28·9 28·5

und an demselben Präparat nach einem Jahre, mit Wasser, das mit einem kohlensäurefreien Luftstrom behandelt worden war ($\gamma.10^6 = 2·1$ bei den ersten, $= 1·1$ bei dem letzten Aufguss):

28·7 28·7 29·4

Als Resultat wird anzunehmen sein:

$$l_{18}.10^6 = 29·0.$$

b. Kalkspat. Eine Probe gab mit Wasser (2·1 bei den vier ersten, 1·2 bei den beiden letzten, die $^1/_2$ Jahr später beobachtet wurden):

27·5 27·3 27·8 27·2 28·7 28·5

Von einem andern Stück erhielt man (Wasser 1·9):

27·1 27·4 27·8 26·9

Unter Bevorzugung der mit dem reinern Wasser erhaltenen Zahlen werde gesetzt: $l_{18}.10^6 = 28·0.$

c. Aragonit. Das aufgegossene Wasser hatte $2·1.10^{-6}$.

Man fand:

32·5 33·7 32·1 32·7 32·4 32·5 32·1 32·6

im Mittel $l_{18}.10^6 = 32·6.$

Dies ist also um 12—15% mehr als bei den andern Modifikationen. Man würde hiernach anzunehmen haben, dass Aragonit sich unter Wasser nach und nach in die unlöslichen Modifikationen umsetzt, wenn diese anwesend sind.

Temperatur. Die an den drei Bodenkörpern gefundenen Resultate stehen in Tabelle 13a bis c. Relativ unterscheiden sie sich wenig voneinander.

Tabelle 13.

a. $CaCO_3$, gefällt:					
t	= 9·38°	17·38°	25·96°	7·90°	17·3°
$l_t.10^6$	= 21·73	28·28	36·83	20·29	28·27
b. Kalkspat:					
t	= 2·03°	17·44°	32·2°	34·8°	
$l_t.10^6$	= 15·28	26·67	41·2	44·1	
c. Aragonit:					
t	= 3·18°	17·60°	27·9°	31·1°	
$l_t.10^6$	= 19·46	31·75	43·2	47·0	

30. Magnesiumkarbonat.

a. 1890. Die Lösung über dem bereits länger gewaschenen Vorrat zeigte 800.10^{-6}, nach noch dreimaligem Auswaschen 600. Eine kleinere Menge im Widerstandsfläschchen gab, wiederholt abgehebert, immer weniger, nämlich 580 bis 110. Aus dem folgenden wird zu schliessen sein, dass ein Gemisch vorlag. Wahrscheinlich ist $MgCO_3 + 3H_2O$ ausgelaugt worden, und eine unlöslichere Modifikation zurückgeblieben, vielleicht wasserfreies $MgCO_3$, dessen Löslichkeit dann unterhalb des Leitvermögens 110.10^{-6} liegen würde, was auch sonst wahrscheinlich sein wird.

b. $MgCO_3 + 3H_2O$. Von Herrn Mylius aus einer Lösung in überschüssiger Kohlensäure durch deren Verdunsten heiss gefällt.

Das Salz hatte mehrere Monate feucht gestanden, wurde feucht zerrieben, alsbald benutzt und gab gleich konstante Werte. Kurze Zeit nach dem Aufschütteln sonderte es sich in Flocken. Wasser mit viel Substanz sättigt sich ziemlich rasch. In Übersättigungen dagegen, die durch Abkühlen entstanden sind (vgl. unten) und recht langsam verschwinden, liegt eine Erschwerung.

Mit steigender Temperatur sinkt die Löslichkeit.

Gefunden wurde:

$l_{18}.10^6$ =	793	793	794	795	794

im Mittel also 794.10^{-6}.

c. $MgCO_3 + 3H_2O$. Ebenso wie b, aber kalt ausgefallen.

Das Salz fühlt sich körniger an als das vorige, bildet auch keine Flocken im Wasser. Es kamen merklich dieselben Zahlen, nämlich:

$l_{18}.10^6$ =	(797)	792	794	793

Ein kleiner nach dem Ausgiessen gebliebener Rest von Salzkörnchen löste sich in neu aufgegossenem Wasser merklich vollständig. Neue Aufgüsse von Wasser lösten dann beträchtliche Mengen von Ionen von den platinierten Elektroden oder den Wänden.

Ungesättigt, $\varkappa_{18} = 600$, bezw. 780. Merklich gleichförmig ansteigend wurde gefunden: $\varkappa_t = \varkappa_{18}[1 + 0{\cdot}0214\,(t - 18)]$, bezw. 0·0213.

Der Koeffizient ist auffallend klein.

Gesättigt; beobachtet an dem heiss ausgefallenen Präparat:

8·31°	17·78°	25·94°
670·2	792·0	886·0

Der Gang ist wesentlich kleiner als der der konstanten Lösung. Die Löslichkeit nimmt also mit steigender Temperatur ab, was auch aus der Übersättigung nach Abkühlen folgte.

Angeschlossen werde hier:

31. **Magnesiumhydrat,** MgO_2H_2; 1890 mit Rose.

Dargestellt aus Sulfatlösung durch Fällen mit gereinigter Ätzkalilösung.

Von den weit auseinandergehenden Löslichkeitsangaben der Literatur sind jedenfalls die kleinern richtig. Man fand bei verschiedenen Aufgüssen nach je einigen Stunden, später wenig wachsend:

$\mathfrak{k}_{18}.10^6 =$ 93 94 89 89 86 84 69

Die letzte, so viel kleinere Zahl stieg in 5 Tagen auf 75.

Der Temperaturkoeffizient wurde = 0·018 gefunden, was bei einem Hydrat einen geringen Einfluss auf die Löslichkeit anzeigt.

32. **Magnesia alba,** $MgO_2H_2 + 4\,MgCO_3$; 1890 mit Rose.

Käuflich rein, von Merck bezogen.

Hier wurden bald konstante Werte gefunden, nämlich nach einigen Stunden 220.10^{-6}, und von da an sehr langsam wachsend. Die Zahl übertrifft sowohl die für wasserfreie $MgCO_3$ wie die für MgO_2H_2.

Nach 5 Monaten hatte die Lösung über dem Vorrat freilich 700.10^{-6}.

33. **Bleikarbonat,** $PbCO_3$; 1889 mit Rose.

Kalt gefällt aus Acetat mit kohlensaurem Ammonium. Aufgegossenes Wasser 1·7 bis 2.10^{-6} erhielt durch die Auflösung rasch etwa eine Verdoppelung seines Leitvermögens. Die Löslichkeit ist also sehr gering. Der Zustand erhielt sich nachher lange Zeit, z. B. eine Woche hindurch so konstant, wie die Mitwirkung der Glaswände es erwarten liess.

Für 18° schwankten die Zahlen zwischen 1·8 und 3.10^{-6}. Als Mittel leitet sich aus den einwandsfreiesten Versuchen ab:

$$\mathfrak{k}_{18}.10^6 = 2{\cdot}0.$$

Auf den zwischen 18 und 2° gefundenen Temperaturkoeffizienten der gesättigten Lösung $\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{10} = 0{\cdot}0256$ kann nicht viel gegeben werden. Er würde eine geringfügige Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur wahrscheinlich machen.

Oxalate.

Die Oxalsäure ist von unserm Gesichtspunkte aus besonders interessant, weil sie unter den stärkern zweibasischen Säuren wohl die vollständigste Reihe schwerlöslicher Salze bildet, zu denen mit Ausnahme der Alkalisalze ja alle Oxalate gehören; deswegen sind, was sich zugleich durch die vielfache analytische Anwendung rechtfertigt, hier besonders viele Salze untersucht worden, nämlich von Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Zink, Kadmium, Blei und Silber.

Es zeigen sich dabei Eigenschaften, die, an sich nicht ohne Interesse, die Untersuchung mancher Salze erschweren, und die bei andern Untersuchungsmethoden, wo sie sich teilweise schwer erkennen lassen, noch leichter Fehlerquellen abgeben können. Einige Präparate verlangen zum Auswaschen eine sehr grosse Zeit, was, wenn ein träger Lösungsvorgang hinzukommt, grosse Vorsicht bedingt. Bei den Oxalaten der alkalischen Erden, besonders bei dem Baryumsalz, muss man sorgfältig auf die hartnäckigen Übersättigungszustände achten. Das Baryumoxalat hat auch dadurch eine grössere Mühe bereitet, dass Umwandlungspunkte in die gewöhnlichen Temperaturen fallen. Endlich zeigten klare verdünnte Lösungen auch zeitliche Änderungen, was mit den platinierten Elektroden oder auch mit dem Sauerstoff der Luft zusammenhängen könnte.

In Erwägung dieser Umstände sind also die Oxalate viel schwieriger zu behandeln als z. B. die Sulfate oder Chromate; sie haben auch eine unverhältnismässig grössere Zeit gekostet.

Nach der Löslichkeit in Äquivalenten bei 18° ordnen die Oxalate sich absteigend: *Mg*, *Ba*, *Sr*, *Cd*, *Ag*, *Ca*, *Zn*, *Pb*. Es wird, ausser in der Triade *Ba*, *Sr*, *Ca*, schwierig sein, einen Zusammenhang dieser Folge mit andern Eigenschaften zu finden.

34. Baryumoxalat, teilweise 1890 mit Rose.

Das Gleichgewicht wird von unten mässig rasch, von oben aber besonders langsam erreicht, so dass ohne Beachtung des letztern Umstandes, wenn nicht fein verteilte Substanz reichlich anwesend ist, be-

trächtliche Übersättigungsfehler nahe liegen, da die Löslichkeit mit der Temperatur sehr stark wächst[1]).

Die bei den ersten Versuchen zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Leitvermögen bei 18° zeigten Unterschiede bis zu 30%; Versuchsfehler, z. B. Übersättigungen sind dabei ausgeschlossen. Wie ich nachträglich glaube, erklären sich diese Unterschiede aus Umwandlungen des Hydratzustands des Salzes, die durch hohe oder tiefe Temperaturen eingeleitet worden waren. Nach Groschuff[2]) liegen nämlich einerseits mehrere Umwandlungspunkte der Hydrate innerhalb eines mässigen Temperaturbereichs, anderseits zeigen die Hydrate ausserhalb ihres Stabilitätsbezirkes auch in Berührung mit Wasser eine verhältnismässig grosse Haltbarkeit, vielleicht im Zusammenhang damit, dass ihre Löslichkeit sich nicht stark unterscheidet. Dass Umwandlungen während der lange ausgedehnten Versuchszeit vorgekommen waren, kann man auch nach den Aufzeichnungen über die Beschaffenheit des Bodenkörpers vermuten, der sich z. B. aus feinem Pulver in eine feste Kruste verwandelt hatte, die man losstossen musste. Kristallwasserbestimmungen auszuführen wurde damals versäumt.

Ich berücksichtige im Folgenden nur solche Versuchsreihen, bei denen aus der Konstanz des Leitvermögens auch nach Temperaturänderungen zu schliessen ist, dass ein einheitliches Salz ungeändert vorlag.

a. Baryumoxalat aus Chloridlösung mit Ammoniumoxalat kalt abgeschieden. Feucht zerrieben.

Die Leitvermögen wiederholter Aufgüsse lagen zwischen 94 und 96; Mittel $= 95 . 10^{-6}$. Nach einer Erwärmung auf 34° traten Unregelmässigkeiten ein, wohl, weil das Salz sich umwandelte. Nach längerm Erwärmen wurde Krustenbildung beobachtet.

Dasselbe Präparat nach siebenmonatlicher Aufbewahrung unter Wasser, auf Wasserbad getrocknet und zerrieben. Die Leitvermögen bei 18° nach $^1/_2$ bis einigen Stunden erhalten, lagen zwischen 70·0 und 71·3; Mittel $= 70{\cdot}2 . 10^{-6}$. Der Zustand änderte sich von 20 Min. bis 100 Stunden

[1]) Man hatte z. B. eine Lösung mit langsam absinkendem, reichlichem Kristallstaub auf 50° gewärmt, dann nach dem Absinken des meisten rasch ohne Schütteln auf Zimmertemperatur gekühlt und beobachtete nun unter regelmässigem Schütteln bei konstanter Temperatur. Das Leitvermögen betrug nach:

0 Min.	1 Min.	2 Min.	5 Min.	10 Min.	20 Min.	40 Min.	∞
103	98·2	93·4	85·8	80·8	77·6	76·1	75

Durch einfache Exponentialausdrücke sind die Nachwirkungen nicht darzustellen.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 3313.

kaum, kehrte auch nach Erwärmung oder Abkühlung wiederholt merklich ungeändert zurück.

b. $BaC_2O_4 + 2H_2O$, von Herrn Mylius aus Bioxalat durch Zersetzen mit Wasser kalt abgeschieden. Zunächst wurde $f_{18} = 90.10^{-6}$ erhalten. $1^1/_2$ Jahre in einer guten Flasche unter Wasser gestanden, hatte das ziemlich grobkörnige Salz diesem das Leitvermögen 190.10^{-6} mitgeteilt. Ein Aufguss auf die feinern Teile zeigte dann nach $^1/_2$ Stde. 76, nach 36 Stdn. 79, nach 15 Tagen 85.10^{-6}.

Klare verdünnte Lösungen waren neben platinierten Elektroden veränderlich, indem z. B. ein Leitvermögen von 18·1 zunächst in 10 Stdn. auf 18·3 stieg und dann in zwei Tagen auf 16·7 abnahm. Blanke Elektroden veränderten die Lösungen nicht merklich. Gesättigte Lösungen wurden mit beiden Elektroden merklich gleich gefunden. An platinierten Elektroden setzten sie im Laufe langer Zeiten kleine Kristalle ab, die aber vielleicht nur aus demselben Salze bestanden.

Nach abermals zweijähriger Aufbewahrung unter Wasser wurden die feinsten Teile feucht zerriebenen Salzes behandelt; sie gaben nach einigen Tagen Auswaschens, bei Anwesenheit vieler feiner Substanz im Rotationsapparat rasch gesättigt, 78·2—78·4, im Mittel $78{\cdot}3.10^{-6}$. Ich nehme an, dass das Präparat in den ersten Stadien noch einen Überschuss von Säure enthalten hatte.

Es liegen dann also für 18° drei Zahlen vor. 78·3 entspricht den gewöhnlichen Kristallen mit $2H_2O$. Die grössere von den beiden andern, 95, gehört wahrscheinlich einem einheitlichen Bodenkörper an, vermutlich mit $3^1/_2 H_2O$. Die kleinste 70·2 scheint mir sicher einem einheitlichen Salze zu entsprechen. Herr Groschuff findet nun unter den von ihm angegebenen Hydraten ($^1/_2$, 2 und $3^1/_2 H_2O$) das mit $2H_2O$ am wenigsten löslich. Demzufolge müsste noch ein viertes Hydrat existieren, und zwar nach dem folgenden mit einer flachern Temperaturkurve, als die beiden andern zeigen.

Temperatur. Klare Lösung; $f_{18} = 58.10^{-6}$. Man fand an dem Präparat b. zum Schluss:

$$f_t = f_{18}[1 + 0{\cdot}0234(t - 18) + 0{\cdot}00008(t - 18)^2].$$

Gesättigt. Hier muss man die drei Präparate unterscheiden. $BaC_2O_4 + 2H_2O$ ergab, absichtlich nur zwischen engen Grenzen variiert, um Umwandlungen sicher auszuschliessen:

17·47°	11·28°	17·92°	23·3°	18·1°	28·4°	18·1°	(3·0°)
76·25	51·9	78·1	101·1	78·8	126·4	78·8	(53).

Für das lösliche Salz, bei welchem die Erwärmungen später die Umwandlung bewirkten, wurde gefunden:

17·85°	2·5°	1·65°	16·15	4·2°
95·8	36·1	33·9	85·5	39·7

An der geringst löslichen Modifikation wurde aus zwei Aufgüssen abgeleitet:

	17·44°	2·46°	17·37°	33·38°	34·61°	33·21°	17·34°
$l.10^6$ =	69·6	34·0	70·3	129·5	134·6	126·3	69·7

und frisch aufgegossen:

15·04°	17·01°	0·24°	−0·07°	9·62°	18·18°	17·85°	27·02°	17·78°
60·9	66·8	29·2	28·5	47·3	71·0	70·1	101·4	69·4

Die Punkte kehren gut zurück und schliessen sich an einen einzigen Kurvenzug an.

In niederer Temperatur kommen die Löslichkeiten aller drei Modifikationen einander nahe.

35. Strontiumoxalat, 1890 mit Rose.

Kalt gefällt aus Chloridlösung mit oxalsaurem Ammonium, feucht benutzt. Wahrscheinlich ohne Kristallwasser.

Mit viel Wasser ausgewaschen gibt das Salz bald konstante Zahlen. Eine relativ grosse Menge aber wurde auch in Monaten nicht rein, oder es trat bei langem Stehen vielleicht freie Säure aus. Die Sättigung erfolgt rascher, als eine Übersättigung verschwindet, welche letztere auch bei Anwesenheit von viel Salzpulver nach einer Stunde noch merklich sein konnte.

Die Temperatur steigerte die Löslichkeit beschleunigt.

Für 18° erhielt man bei wenig Substanz nach einer oder einigen Stunden, bei reichlicher Substanz nach wenigen Minuten:

54·3	53·9	54·3	54·6

und nach acht Monaten Aufbewahrung unter Wasser:

55·2	54·5	53·7	53·7	53·4	52·9	53·6

Das Mittel $54{\cdot}0.10^{-6}$ darf als auf $\pm 1{\cdot}0$ gesichert betrachtet werden.

Temperatur. Für eine konstante Lösung werden die Koeffizienten des Baryumoxalats ungefähr gültig sein.

Gesättigt wurde gefunden:

1·35°	15·9°	31·70°	37·27°
25·1	50·1	89·9	107·1

36. Calciumoxalat, 1890 mit Rose.

Aus Chlorid mit oxalsaurem Ammonium kalt gefällt, feucht benutzt. Auf Krystallwassergehalt wurde nicht untersucht, das Salz ist aber wohl sicher als $CaC_2O_4 + H_2O$ anzusehen.

Sättigung ziemlich rasch, Übersättigung hartnäckiger. Nach monatelanger Berührung mit demselben Wasser hatte dieses ein vielfach grösseres Leitvermögen erhalten, als das normale. Die Temperatur steigert beschleunigt.

Das Verhalten ist also, bis auf die etwa fünfmal geringere Löslichkeit des Äquivalents, dem des Strontiumoxalats analog.

Man erhielt, durchschnittlich nach $^1/_2$ Stunde gemessen (mit Wasser 1·4) bei 18°:

9·6 9·5 9·8 9·6 9·6

nach achtmonatlichem Stehen:

9·8 (10·3) (10·3) 9·8 9·7 9·6

wobei die geklammerten Zahlen wegen des Restes von einer vorausgehenden langen Berührung mit Wasser zu gross sein werden.

Als Resultat sehe ich an:

$$t_{18} . 10^6 = 9{\cdot}6.$$

Temperatur. Eine Beobachtungsreihe an gesättigter Lösung (vergl. Seite 206) gibt Tabelle 14.

Tabelle 14.

$CaC_2O_4 (+ H_2O)$.

Zeit	Temp. t	Seit	Leitvermögen K_t	Leitvermögen K_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_t	$K_t - \gamma_t = k_t$	$1{\cdot}069\, k = t_t$
0h 0′	**16·37°**	30 Min.	9·66	10·30	1·29	1·24	8·42	**9·00**
0 20	**35·8**	10 „	18·99		(1·5)	2·17	16·82	**17·99**
1 30	**16·28**	1 Std.	9·93	10·60	1·6	1·55	8·38	**8·96**
2 30	**0·68**	1 „	5·09		(1·6)	1·00	4·09	**4·37**
3	**15·98**	30 Min.	9·78	10·56	1·6	1·53	8·25	**8·82**
24	**0·24**	10 Stn.	5·00		1·7	1·04	3·96	**4·23**
60	**16·98**	20 „	10·58	10·98	2·0	1·94	8·64	**9·24**

Nach acht Monaten feuchter Aufbewahrung lieferte dasselbe Präparat:

bei t =	9·32°	17·35°	26·30°
$t_t . 10^6$ =	7·01	9·50	13·18

37. Magnesiumoxalat, $MgC_2O_4 + 2\,H_2O$.

Dieser Wassergehalt wurde im Chemischen Laboratorium der Reichsanstalt an allen gebrauchten Präparaten bestätigt.

Der Körper hat reichlich Zeit gekostet, weil die Lösung sich langsam sättigt, und weil das Erkennen des Gleichgewichts ferner dadurch erschwert wurde, dass das Leitvermögen auch in spätern Zeiten noch allmählich, in Jahresfrist sehr erheblich anstieg. Ferner gab ein mit freier Oxalsäure ausgefälltes Präparat zunächst um 20% grössere Zahlen als ein anderes. Da dies Mehr sich aber nach jahrelangem Wässern verloren hat, so halte ich das Ergebnis doch für genügend sichergestellt.

Der Temperaturkoeffizient einer konstanten Lösung ist abnorm klein. Die Sättigung scheint von der Temperatur wenig abzuhängen.

Über die interessanten Leitverhältnisse der Magnesiumoxalatlösungen soll anderweitig gehandelt werden.

a. Magnesiumoxalat mit Natriumoxalat gefällt; trocken zerrieben. Selbst nach 20tägigem Auswässern feinen Pulvers, einschliesslich dreitägigen Digerierens bei etwa 28°, reagiert ein neuer Aufguss nach 2 Tagen etwas auf Natrium und erreicht in 17 Monaten mit starker Natriumreaktion das Leitvermögen 2200.10^{-6}. Wegen dieses ungeheuer zähen Festhaltens des Natriums, verbunden mit träger Sättigung, lässt sich, wie gesagt, die Grenze nicht leicht erkennen.

Nach 3 Wochen Auswässerns z. B. ergab ein Aufguss:

nach	2	5	10	20	60	100 Min.	5	30	60	126 Stdn.
$\mathfrak{k}_{18}.10^6 =$	134	170	186	193·5	198·4	200·4	202	208	213	221

In der Annahme, dass nach 100 Min. Sättigung vorliegt, gaben verschiedene Aufgüsse die Leitvermögen

200 201 199 201 201 200 200 202

im Mittel $200{\cdot}5.10^{-6}$

b. Aus Magnesiumoxyd und Oxalsäure, aus übersättigter Lösung kalt abgeschieden (Mylius).

Oft gewaschen, feucht angewandt.

Erneute Aufgüsse zeigten hier bald eine nahe Übereinstimmung. 5 Tage ausgewässertes Salz gab:

nach	2 Min.	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	30 Min.	100 Min.
$\mathfrak{k}_{18}.10^6 =$	180	214	231	238	242	246·4	249·4

nach	4 Stdn.	20 Stdn.	40 Stdn.	5 Tagen	40 Tagen	10 Mon.	12 Mon.
$\mathfrak{k}_{18}.10^6 =$	249·9	250·2	250·5	(256·6	316	447	480)

also auch nach 1 Stde. bis zu 2 Tagen wenig veränderliche Werte, die auch bei andern Aufgüssen zwischen 247 und 251 liegend, zu einem Mittel gleich etwa 249 vereinigt werden können. Dies wäre jedoch um 25% grösser als die Zahlen unter a.

Nun aber gab dasselbe Präparat b nach einjähriger Aufbewahrung unter Wasser Leitvermögen zwischen 225 und 221, es war also dem Präparat a auf halbem Wege näher gerückt. Abermals 6 Monate gewässert, kamen endlich Zahlen, die mit a nahe übereinstimmen nämlich

nach	1 Tag	5 Tagen	(3 Mon.)
	199	203	(324)

Ich nehme hiernach an, dass eine ungeheuer hartnäckige Verunreinigung bestand, die so grosse Zeiträume zum Auslaugen beanspruchte,

nach der Darstellungsweise vielleicht etwas Bioxalat, von dem wohl eine Spur genügen würde, um den Überschuss von 50.10^{-6} zu erklären.

c. Magnesiumoxalat aus Acetat mit Oxalsäure abgeschieden. Das Salz stand bereits 2 Jahre unter öfters erneuertem Wasser. Man erhielt nach 3 bis 4 Stdn. Leitvermögen zwischen 200 und 201.

Als Gesamtergebnis darf man die Zahl 200.10^{-6} als das Leitvermögen einer bei 18° gesättigten Lösung von $MgC_2O_4 + 2H_2O$ als genügend sichergestellt ansehen.

Temperatur. Schon schwache konstante Lösungen haben, wie das Karbonat, einen abnorm kleinen Temperaturkoeffizienten. Gefunden wurde um 18° an verschieden starken Lösungen:

für $\varkappa.10^6 =$	40	110	120	200	630
$\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{dt} =$	0·0224	0·0212	0·0207	0·0205	0·0203

während für eine vollkommene dissociierte Lösung etwa 0·024 zu erwarten ist. Die Abweichung hängt offenbar zusammen mit dem beispiellos grossen Gefälle der Dissociation dieses Salzes mit wachsender Konzentration, welches das Gefälle aller andern bekannten Salze um mehr als das Doppelte übertrifft. Es ist von Interesse, dass die verdünnte Lösung ($\varkappa_{18} = 40.10^{-6}$ oder etwa 0·0006 g-Äquiv./Liter) von einer dissociierten Lösung im Temperaturkoeffizienten noch so stark abweicht. Die letzte obige Lösung ist etwa sechsmal übersättigt; die Trägheit der Ausscheidung ermöglicht aber die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

Gesättigt wegen der Lösungsträgheit nicht sicher. Nach längerm Schütteln bei 28° wurde nach dem Wiederabkühlen $\varkappa_{18}.10^6 = 206$ und später sinkend gefunden; also scheint die Löslichkeit mit der Temperatur zu wachsen.

38. Zinkoxalat, $ZnC_2O_4 + 2H_2O$.

Das Salz gehört zu den schwerlöslichen Oxalaten. Zwei aus Sulfat hergestellte Präparate, beide den obigen Wassergehalt zeigend, gaben bald wenig verschiedene Lösungen. Die Sättigung erfolgte sehr rasch, in 10 Minuten sicher vollständig. Übersättigung dagegen ist merklich; sie verschwindet mässig schnell. Erwärmen steigert.

a. Zinkoxalat, aus $ZnSO_4$ gefällt mit $Na_2C_2O_4$.

Trocken zerrieben. Das Salz zeigte starke Natriumreaktion, gab bei dem ersten Aufguss 120.10^{-6}, bald aber viel kleinere Zahlen, die nach fünftägigem Auswaschen sich nicht weiter änderten, wenn man von späten Zeiten absieht. Nach 24tägigem Auswässern kam:

1½ Min.	3 Min.	7 Min.	20 Min.	4 Stdn.	40 Stdn.	3 Tage	18 Monate
7·4	7·5	7·5	7·6	7·8	8·4	10·4	80

Es scheinen also, falls nicht etwa in langen Zeiten Säure ausgelaugt wird, die letzten Spuren Natrium sehr langsam zu verschwinden. Zweifellos aber sind die Zahlen nach ¼ Stunde für das Oxalat schon als Sättigungswerte anzusehen, was auch der Temperatureinfluss beweist.

Die folgenden Zahlen gelten für verschiedene Aufgüsse nach etwa ½ Stunde bei 18°:

8·0	7·9	8·0	7·8	7·7	8·0	7·8	7·7

b. Zinkoxalat aus $ZnSO_4$ mit $H_2C_2O_4$ abgeschieden, feucht angewandt. Die Zahlen wurden sehr bald konstant. Nach höchstens 10 Min. nachweislich gesättigt, und von da an in Tagen nur eine geringe Zunahme.

z. B. nach 1 Min.	5 Min.	9 Min.	2 Stdn.	16 Stdn.	3 Tage
7·5	8·3	8·3	8·3	8·4	8·8

Die Sättigungszahlen waren aber stets etwas grösser als bei dem ersten Präparat, nämlich:

8·3	8·4	8·3	8·3

Die letzte Zahl nach vierzehntägigem Auswässern.

Den kleinern Zahlen der ersten Gruppe ein grösseres Gewicht beilegend, setzen wir: $\mathfrak{f}_{18} \cdot 10^6 = 8{\cdot}0$.

Temperatur. Für eine konstante Lösung wird man setzen dürfen:

$$\mathfrak{f}_t = \mathfrak{f}_{18}[1 + 0{\cdot}0241\,(t-18) + 0{\cdot}00011\,(t-18)^2].$$

Gesättigt. In die am Salze beobachtete Tabelle 15 sind ausser den massgebenden Zahlen zwei geklammerte als Beispiele dafür aufgenommen, dass das Gleichgewicht von unten sehr rasch, von oben langsamer erreicht wird.

Tabelle 15.

$ZnC_2O_4 + 2H_2O$.

Zeit	Temp. t	Seit Minuten	Leitvermögen K_t	Leitvermögen K_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_t	$K_t - \gamma_t = \mathfrak{f}_t$
0h	17·99°	10	9·39	9·39	1·12	1·12	8·27
0 16′	9·76	14	6·93		1·12	0·91	6·02
27	17·81	10	9·28	9·34	1·12	1·11	8·17
31	26·08	3	(12·23)				
37	26·15	9	12·36		1·21	1·46	10·90
42	17·84	3	(9·62)	(9·67)			
52	17·96	13	9·47	9·49	1·22	1·22	8·25

39. Kadmiumoxalat, $CdC_2O_4 + 3H_2O$.

Aus Sulfat mit Oxalsäure abgeschieden (Mylius); feucht angewandt. In wenigen Minuten merklich gesättigt. Später sehr langsames

Ansteigen (in 17 Monaten nur auf 50.10^{-6}). Übersättigung verschwindet sehr rasch. Die Temperatur steigert stark.

Die Aufgüsse gaben bei 18° der erste 30, die spätern 27·5, 27·3, 27·0. Angenommen werde: 27·0.

Temperatur. Ungesättigt. Zwischen platinierten Elektroden nimmt das Leitvermögen[1]) nach einem kleinen anfänglichen Ansteigen allmählich ab, in 3 Wochen fast um die Hälfte. Die Bestimmung wurde zwischen blanken Elektroden ausgeführt, wo das Leitvermögen konstant blieb. Gefunden wurde ($\mathfrak{k}_{18} = 25.10^{-6}$) der, allerdings unwahrscheinlich kleine Gang:

$$\mathfrak{k}_t = \mathfrak{k}_{18}\,[1 + 0{\cdot}0215\,(t - 18) + 0{\cdot}0001\,(t - 18)^2].$$

Gesättigt. So wie immer reduziert, fand sich:

bei 11·13°	18·06°	26·75°
19·91	27·14	38·33

40. Bleioxalat, PbC_2O_4.

Unter den von mir untersuchten Oxalaten das bei weitem wenigst lösliche. Mit der Temperatur wächst die Löslichkeit.

Eine Schwierigkeit erwuchs aus der Zunahme des Leitvermögens in langen Zeiträumen. Offenbar tritt dabei eine Änderung des Salzes ein. Während dieses, welches wegen seiner Weichheit nicht feinkörnig zerrieben werden kann, sich im Wasser zunächst rasch absetzt, findet man nach kurzer Zeit zahlreiche schwimmende Gasbläschen, um welche sich Teilchen des Salzes gruppiert haben. Der Bodensatz backte anfangs sehr fest zusammen, was später aufhörte.

Zugleich setzen sich mit der Zeit an den Elektroden, sowohl platinierten wie blanken, und auch an den Glaswänden kleine Kristalle fest, unter Umständen millimeterlange feine Nadeln mit spiegelnden Seitenflächen. In 30% Salpetersäure lösten sie sich erst in einigen Minuten.

Aufgegossenes Wasser bekommt in kürzester Zeit (wenigen Minuten) eine Vermehrung seines Leitvermögens, die sich zunächst konstant hält. Da man schon innerhalb der ersten halben Stunde einen Temperaturkoeffizienten von einer Grösse findet, die bei konstanten Salzlösungen nicht vorkommt, so hat man es mit einem Sättigungszustand zu tun. Weiterhin aber wuchs das Leitvermögen stetig langsam zu viel grössern Werten an. Digerieren bei 26° äusserte hierauf keinen erheblichen Einfluss.

[1]) Von 29·2 anfangs in 40 Min. auf 30·3, dann nach 12 Stdn. 29·5, nach zwei Tagen 26·4, nach 19 Tagen $17{\cdot}0.10^{-6}$. Die Elektroden zeigen dann in Wasser Nachwirkung.

Möglicherweise hängen beide Erscheinungen dadurch zusammen, dass sich unter Ausscheiden von Kristallen basischen Salzes freie Säure in der Lösung bildet.

a. PbC_2O_4 mit $Na_2C_2O_4$ gefällt (Funk), nach Auswaschen getrocknet zerrieben.

Zuerst machte sich offenbar angegliedertes Natrium merklich, welches auch in der Flamme des Präparates deutlich auftrat. Nach vierwöchentlichem Auswaschen aber waren die Leitvermögen, welche man dann in den ersten Minuten bis zu einer Stunde wenig veränderlich fand, von den anfänglichen Beträgen (ca. 6.10^{-6}) allmählich heruntergegangen auf 1·3, 1·3, 1·4, 1·2, 1·4, 1·4, $1·3.10^{-6}$. In einigen Tagen stiegen diese Werte freilich auf etwa 4, in einem Monat auf 6, in einem Jahr auf 36, wonach die Lösung übrigens wieder auf Natrium reagierte. Nach einem Jahre Auswässern kam $1·3, 1·4.10^{-6}$ und nach $2^1/_2$ Monaten 5.10^{-6}.

b. Ein aus Bleiacetat mit Oxalsäure von Herrn Mylius hergestelltes Präparat gab in den Anfangswerten, aber auch bezüglich des spätern Anwachsens merklich dasselbe.

Man wird die Zahl $1·3.10^{-6}$
als dem PbC_2O_4 entsprechend annehmen dürfen.

Bemerkung verdient noch, dass eine klare gesättigte Lösung mit einem zweimal grössern als dem eben genannten normalen Leitvermögen in den Elektrodenfläschchen mit platinierten Elektroden geschüttelt, zunächst an Widerstand etwas zunahm, was wohl die Annahme freigewordener Säure wahrscheinlich macht.

Temperatur. Deren Einfluss suchte man durch alternierende Beobachtung ober- und unterhalb 18° zu schätzen. Das Wasser hatte bei 18° $1·20.10^{-6}$.

	t	K_t	γ_t	f_t
0 Min.	20·2°	2·74°	1·26°	1·48°
7	15·83	2·40	1·14	1·26
12	22·6	3·05	1·35	1·70
19	15·6	2·41	1·15	1·26

Hieraus leitet sich $f_{18} = 1·37$ und der Temperaturkoeffizient der gesättigten Lösung um $18° = 0·044$ ab. Eine konstante Lösung wird etwa 0·025 haben, also wächst die Löslichkeit sicher mit der Temperatur.

41. Silberoxalat, $Ag_2C_2O_4$.

Trocken zerrieben, soweit der weiche Körper es gestattete; dunkel aufbewahrt und im dämmerigen Zimmer beobachtet. Stehen am Fenster vermehrte übrigens in einer Woche das Leitvermögen nur um etwa 10%. Trockenes Pulver wurde am Tageslicht grau.

In $^1/_2$ Minute fast und in wenigen Minuten sicher gesättigt: Übersättigung verschwindet etwas langsamer. Die Temperatur steigert stark.

Gleich vom zweiten Aufguss an konstante Werte, die auch in längern Zeiten wenig wuchsen.

Für 18° wurde gefunden:

25·5 25·5 25·3 25·8 25·7 25·6 25·5

im Mittel $\mathfrak{k}_{18} \cdot 10^6 = 25{\cdot}5$

Temperatur. Ungesättigte Lösung, $\mathfrak{k}_{18} \cdot 10^6 = 21$, gab:

$$\mathfrak{k}_t = \mathfrak{k}_{18}[1 + 0{\cdot}0231\,(t-18) + 0{\cdot}000\,03\,(t-18)^2].$$

Das Leitvermögen nahm zwischen platinierten Elektroden in der ersten Stunde etwa um 1% ab, in einer Woche um 9%. Die Elektroden gaben aber nachher nichts merkliches ab.

Gesättigt. Zwei Versuche enthält Tabelle 16, angeordnet wie Seite 206. Die geklammerten Anfangswerte sind als Beweis dafür aufgenommen, dass die Sättigung sehr schell erfolgte.

Tabelle 16.

$Ag_2C_2O_4$.

Zeit	Temp. t	Seit	Leitvermögen K_t	Leitvermögen K_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_{18}	Leitvermögen des Wassers γ_t	$K_t - \gamma_t = \mathfrak{k}_t$
0h	17·7°	0·6 Min.	25·71	(26·1)			
1h bis 1h 40′	18·03	60—100 Min.	26·78	26·72	1·17	1·17	25·61
2 0	26·92	10 Min.	41·30		(1·5)	1·84	39·46
5 0	18·58	3 Stn.	27·92	27·10	1·6	1·62	26·30
0	18·6	0·5 Min.	27·1	(26·3)			
0 10	18·70	10 „	27·62	26·65	1·17	1·19	26·43
0 23	9·72	11 „	17·24		(1·2)	1·0	16·2
7 30	18·52	7 Stn.	27·68	26·96	1·4	1·42	26·26
7 45	26·87	5 Min.	41·36		(1·6)	1·96	39·4
9	18·66	1 Std.	28·03	27·12	1·65	1·68	26·35

Bücherschau.

Hermann von Helmholtz von L. Königsberger. Zweiter Band, 383 S. — Dritter (Schluss-)Band, X, 142 S. Mit vier Bildn. u. e. Brieffaksm. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1903. Preis M. 8 und 4.—.

Mit einer bei literarischen Versprechungen selten eingehaltenen Pünktlichkeit sind die beiden Bände der Lebensbeschreibung unseres grössten Physikers erschienen, welche das ausgezeichnete Werk zum Abschluss bringen. Das bei Gelegenheit des ersten Bandes Gesagte kann nur wiederholt werden, und die Genugtuung wird dadurch verdoppelt, dass das dem grossen Naturforscher und Menschen errichtete geistige Denkmal in so kurzer Zeit und in so ausgezeichneter Weise vollendet worden ist.

Der zweite Band behandelt die letzten zehn Jahre in Heidelberg und die sechzehn Jahre der Tätigkeit als Professor der Physik in Berlin; hier lässt sich insbesondere der nach vielen Richtungen interessante Übergang von dem Lehrstuhl der Physiologie zu dem der Physik genau verfolgen. Im dritten Bande werden die letzten sechs Jahre seines Lebens, die er als Präsident der Reichsanstalt zugebracht hat, geschildert.

Wie im ersten Bande, hat der Verf. sich zunächst angelegen sein lassen, durch eine sorgsame und doch für das Verständnis weiterer Kreise berechnete Analyse seiner Arbeiten uns in die geistige Werkstatt des grossen Forschers einzuführen. Vielleicht mehr noch, als diese Darstellungen der abgeschlossenen Arbeiten werden den Leser die mehrfach mitgeteilten Entwürfe unvollendet gebliebener Aufsätze interessieren. Lassen sie uns doch erkennen, dass die klassische Geschlossenheit und Abrundung im Gedankenaufbau der Arbeiten, die wir kennen, nicht mit einem Schlage erreicht worden ist, sondern dass ein alle Kräfte anspannendes Ringen mit der Form, dies Wort im Sinne der Gedankenführung und Herstellung des logischen Zusammenhanges genommen, dem Abschlusse jedes einzelnen Werkes vorangegangen ist. Wie wir bereits aus der wundervollen Tischrede von seinem siebzigsten Geburtstage wissen, hat Helmholtz durchaus nicht leicht produziert, sondern an erheblichen und langdauernden Geburtswehen zu leiden gehabt; nur die Vereinigung seltensten Scharfsinnes mit ebenso seltener Selbstzucht in der Kritik seiner eigenen Leistungen hat das Ergebnis zeitigen können, das wir staunend bewundern. Auch dies Moment ist von Interesse für die allgemeine Psychologie des Forschers, dass er fast jede erheblichere Arbeit mit einer jedesmal stärkern Störung seiner Gesundheit hat bezahlen müssen, so dass namentlich sein späteres Leben, wie das von Liebig und Faraday schliesslich nur aus einer Abwechslung zwischen den beiden Polen: Ruinieren der Nerven durch Überarbeitung und Ausbesserung der Maschine für die nächste Arbeit bestand.

Doch es ist hier nicht Raum dafür, alle die Anregungen und nachdenklichen Eindrücke wiederzugeben, die der Leser aus dem Buche empfängt. So sei nur

noch bemerkt, dass die Verlagshandlung das hervorragende Werk auch äusserlich besonders stattlich herausgegeben hat. Auch der Druck ist von grösster Genauigkeit; in der Tat ist dem Berichterstatter nur ein Druck- oder vielleicht Abschreibfehler aufgefallen: Bd. II, S. 231 steht Z. 7 v. u. das Wort Mannigfaltigkeit statt Mangelhaftigkeit. *W. O.*

Genügt die chemische Analyse als Grundlage für die therapeutische Beurteilung der Mineralwässer? von M. Roloff. 46 S. Halle a. S., C. Marhold, 1903. Preis M. 1.—.

Das Schriftchen richtet sich hauptsächlich gegen die Verirrungen, die unabsichtlich oder absichtlich bezüglich der Bedeutung physikochemischer Untersuchungen der natürlichen Mineralwässer entstanden sind. Der Verf. vertritt mit Schärfe den wissenschaftlich völlig gerechtfertigten Standpunkt, dass zwischen einem natürlichen Mineralwasser und einer gleich zusammengesetzten künstlichen Lösung kein Unterschied experimentell nachgewiesen ist, und dass die mehrfach in der Litteratur aufgetretenen gegenteiligen Behauptungen auf Irrtümern, z. Tl. recht grober Art beruhen.

Es ist leider eine immer wiederkehrende Erfahrung, dass sich an rein wissenschaftliche Fortschritte, wenn sie zu einem gewissen Ansehen und zu öffentlicher Anerkennung gelangt sind, allerlei kommerzielle Unternehmungen knüpfen, die unter Missbrauch der Wissenschaft private Interessen verfolgen. Und es liegt auch im Interesse der Wissenschaft, dass derartiges gekennzeichnet wird, damit nicht schliesslich die Schuld an solchen Dingen der Wissenschaft selbst, d. h. ihren Vertretern zugeschrieben wird. Insofern ist diese kräftige Absage eines die vorliegenden wissenschaftlichen Aufgaben beherrschenden Gelehrten ganz am Platze, so unerquicklich die Angelegenheit an sich ist. *W. O.*

Die Telegraphie ohne Draht von A. Righi und B. Dessau. XI + 481 S. Mit 258 Abb. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1903. Preis M. 12.—.

Die beiden Verf. haben im Auge gehabt, ein Werk zu schaffen, welches sich nicht nur an den Gelehrten oder technischen Fachmann wendet, sondern auch weitern Kreisen, die sich für die drahtlose Telegraphie aus allgemeinen und kulturellen Gründen interessieren, in diesem jungen und vielversprechenden Gebiete Auskunft und Aufklärung gibt. Demgemäss beginnt das Werk mit einem einleitenden Teile, der die elektrischen Erscheinungen im allgemeinen beschreibt und die vier Kapitel: das elektrische Feld; konstante elektrische Ströme; das magnetische Feld; der veränderliche Zustand des Stromes enthält. Dann folgt ein Teil über die elektromagnetischen Wellen (elektrische Schwingungen; elektrische Wellen; die Radiokonduktoren). Den dritten Teil bildet die Darstellung der praktischen Anwendungen der elektrischen Schwingungen zur Telegraphie ohne Draht (Telegraphie durch Leitung, durch elektrostatische Influenz und durch Induktion; Telegraphie mittels elektrischer Wellen; die Apparate der drahtlosen Telegraphie; mehrfache und abgestimmte Telegraphie). Ein vierter Teil endlich behandelt ergänzend die andern Verfahren der unmittelbaren Benachrichtigung in die Ferne, die drahtlose Telegraphie mittels ultravioletter Strahlen und die Wiedergabe von Tönen durch Licht.

Bei der hervorragenden Stellung, welche der eine Verf. schon seit langer Zeit als Forscher im Gebiete der elektrischen Schwingungen einnimmt, durfte man ein Werk erwarten, das bei aller Rücksicht auf das Verständnis des Nichtfachmanns doch in allen Teilen sachgemäss und zuverlässig ist, und man findet diese Erwartung auch nicht enttäuscht. Insbesondere zeichnet sich die allgemeine Einleitung durch Klarheit und Einfachheit der Darstellung aus. In den technischen Fragen ist in gleicher Weise die Behandlung anschaulich und in den vielfach umstrittenen Prioritätsfragen von bemerkenswerter Objektivität. Man hat es also mit einem allseitig empfehlenswerten Buche zu tun.

Literarisch ist das Werk eine Merkwürdigkeit, indem die einzelnen Kapitel ohne ersichtliches System von einem oder dem andern der beiden Verff. selbständig geschrieben worden sind. Die unter diesen Umständen drohende Gefahr, ein Flickwerk zu liefern, ist mit überraschendem Glück vermieden. *W. O.*

Handbuch der elektrolytischen (galvanischen) Metallniederschläge von G. Langbein. [Fünfte Aufl., XXIII + 655 S. Leipzig, J. Klinkhardt 1903. Preis M. 7. 50.

Der Schwerpunkt dieses Buches liegt in der grossen Summe praktischer Erfahrungen, welche es enthält, und welche der Verf., der selbst mitten in der Technik dieses Gebietes steht, immer wieder zu ergänzen und zu verbessern Gelegenheit hat. Dem Bedürfnis des praktischen „Galvaniseurs" kommt der Verf. daher auch in der möglichst elementaren Form der Darstellung zunächst entgegen. Er bringt indessen das Erforderliche in recht brauchbarer und angemessener Gestalt; nach einer geschichtlichen Einleitung die Lehren des Magnetismus, der Elektrizität und der Elektrotechnik, worauf die Beschreibung der chemischen und mechanischen Stromquellen in den praktischen Teil führt, dem dann fünf Sechstel des Buches gewidmet sind.

Es ist schon bei früherer Gelegenheit betont worden, dass in den praktischen Erfahrungen dieses Gebietes noch eine grosse Summe von Tatsachen enthalten ist, deren Zusammenhang mit dem, was bisher in der Elektrochemie wissenschaftlich klargestellt ist, sich noch keineswegs übersehen lässt. So wird auch das vorliegende Werk neben seinem unmittelbaren praktischen Zwecke auch dem Theoretiker von Nutzen sein und erwünschtes Material für die vielfachen Nachfragen der Studierenden nach einem Dissertationsthema aus der Elektrochemie liefern.

W. O.

Lehrbuch der Experimentalphysik von E. von Lommel. Achte und neunte neubearbeitete Aufl. von W. König. X + 592 S. Mit 1 Portr., 429 Fig. im Text und 1 Spektraltaf. Leipzig, J. A. Barth, 1902. Preis M. 6.40.

Es ist bereits häufig Gelegenheit gewesen, auf die schnell sich folgenden Auflagen des vorliegenden Lehrbuches hinzuweisen, das in seiner knappen, schlichten und recht sachgemässen Form den Bedürfnissen der zahlreichsten Klasse der Hörer der Physik entgegenkommt, nämlich derer, welche die Physik nur als Hilfswissenschaft erlernen. Die vorliegende Doppelauflage ist die erste, die nach dem Tode des Verf. von Prof. W. König bearbeitet worden ist; sie ist pietätvoll mit seinem Bildniss geschmückt.

Die zweite Zeile der Einleitung heisst: „Das raumerfüllende Etwas, was auf unsere Sinne wirkt, nennen wir Materie oder Stoff.“ Wenn man statt Materie Energie liest, so ist die Sache richtig. Dem Berichterstatter sind derartige kleine Beobachtungen sehr lehrreich; wann aber wird ein elementares Lehrbuch der Physik mit dieser richtigen Form des Satzes anfangen?

Für die nächste Auflage sei behufs Verbesserung auf S. 165, vorletzter Absatz, verwiesen, wo die Bemerkung: „Merkwürdig ist, dass der Schmelzpunkt mancher Metallgemische niedriger ist, als derjenige eines jeden ihrer Bestandteile“, zu ersetzen ist durch die Darlegung, dass allgemein Gemenge niedriger schmelzen, als die Bestandtteile; gleich darauf finden sich ja die einfachen und allgemeinen Gesetze dargelegt, denen diese Erniedrigung unterworfen ist. *W. O.*

V. von Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen, zehnte Aufl. Neu bearbeitet von L. Anschütz und G. Schröter. Erster Band. Chemie der Fettkörper. XX + 746 S. mit Fig. Bonn, F. Cohen, 1903. Preis M. 15.—.

Von dem wohlbekannten und weitverbreiteten „Richter“ liegt die zehnte Auflage vor, die von dem stetigen Wachsen der Wissenschaft und von der andauernden Sorgfalt der Verff., ihre Fortschritte in den Rahmen ihres Werkes einzupassen, in gleicher Weise Zeugnis ablegt. Einer wiederholten Empfehlung bedarf es nicht. *W. O.*

Vorlesungen über theoretische Physik von H. von Helmholtz. Band VI. Vorlesungen über die Theorie der Wärme, herausgegeben von F. Richarz. XII + 419 S. Leipzig, J. A. Barth, 1903. Preis M. 16.—.

Von den verschiedenen Bänden des monumentalen Werkes wird der vorliegende das lebhafteste Interesse gerade unter den Lesern dieser Zeitschrift erregen; handelt es sich doch um die Darstellung des wichtigsten Denkmittels unserer Wissenschaft durch den Mann, dem wir die Einführung des gerade für unsere Zwecke so fruchtbaren Begriffes der freien Energie verdanken. Der ganze Inhalt der Vorlesung ist in drei Teile geschieden, die reine Wärmelehre, die Thermodynamik und die Theorien der molekularen Wärmebewegung. Ersterer bringt als Grundlagen zwei Kapitel über die Temperatur und die Wärmemenge, ferner einen langen Abschnitt über Wärmeleitung (Aufstellung der zu erfüllenden Gleichungen; Möglichkeit, aus bekannten Lösungen neue zu gewinnen; allgemeine Eigenschaften der Lösungen; stationäre Strömung in unbegrenzten Körpern; Wärmeleitung in Stäben von begrenzter Länge; Temperaturwellen; Wärmeströmung in einer Richtung) und einen kurzen über Wärmestrahlung.

Die Thermodynamik bringt die beiden Hauptsätze und ihre unmittelbaren Anwendungen (erster Hauptsatz; zweiter Hauptsatz; Anwendungen des letztern; seine allgemeine Bedeutung; Anwendung des Entropiebegriffes auf die thermoelektrischen Phänomene), dann die freie Energie und die Anwendungen ihres Begriffes (Bedeutung der thermodynamischen Potentiale und die der freien Energie; Anwendungen auf chemische und galvanische Prozesse, Theorie der Lösungen).

Im dritten Teile haben wir als ersten Abschnitt die Wärmebewegung betrachtet als cyklische Bewegung (Rekapitulation und Erweiterungen von Prinzipien der Mechanik; Theorie der Systeme mit cyklischen innern Bewegungen), als

zweiten die kinetische Gastheorie (Elemente der Theorie; Mechanik der Zusammenstösse; Verteilung der Geschwindigkeit; Schlussfolgerungen; Abweichungen von den Gasgesetzen und Weglänge).

Es bedarf nur dieser Nachrichten, um das lebhafteste Interesse aller Jünger unserer Wissenschaft an diesem Bande der Vorlesungen zu erwecken. Wenn auch die Behandlung vielfach nur skizzenhaft durchgeführt worden ist, so darf man doch überall auf anregende Auffassungen und wichtige Hinweise rechnen.

W. O.

Photographische Bibliothek. Nr. 10. **Der Gummidruck** von J. Gädicke. Zweite, erweiterte Aufl. 85 S. Preis M. 2.50.—. **Die Trockenplatte** von Lüppo-Cramer 99 S. Preis M. 2.50.—. — No 18. **Lehrbuch der Mikrophotographie** von C. Kaiserling 19, 179 S. Berlin, G. Schmidt 1903. Preis M. 4.—.

Die drei vorliegenden Bändchen der „Photographischen Bibliothek" sind ihrem Inhalte nach durch die Titel und die wohlbekannten Namen ihrer Verf. hinreichend gekennzeichnet. Mit welchem Fleisse die neuesten Erscheinungen der betreffenden Gebiete in den Text hineingearbeitet worden sind, geht u. a. aus der Tatsache hervor, dass sich in dem erstgenannten Schriftchen bereits Nachrichten über die „Katatypie" befinden. *W. O.*

Handbuch der Physik. Zweite Aufl., unter Mitwirkung vieler Gelehrter herausgegeben von A. Winkelmann. Vierter Band, erste Hälfte. Elektrizität und Magnetismus I. 384 S. Leipzig, J. A. Barth 1903. Preis M. 12.—.

Von dem wohlbekannten Handbuch der Physik, das vormals einen Teil der Encyklopädie der Naturwissenschaften gebildet hat, ist mit dem vorliegenden Teil eine neue Auflage begonnen worden, welche die Elektrostatik und die einfachern Teile der Lehre von den elektrischen Strömen umfasst. Wie bereits in der ersten Auflage, sind die verschiedenen Kapitel an spezielle Fachmänner verteilt worden, so dass zwar ein nicht sehr einheitliches Gesamtbild erwartet werden darf, wohl aber ein solches, in welchem die Darstellung überall bis an die Grenze der letzten Arbeiten geführt worden ist. Das ganze Werk ist auf sechs Bände angelegt, von denen der erste die allgemeine Physik, je einer Akustik, Wärme und Optik umfassen soll, während für Elektrizität und Magnetismus zwei Bände vorgesehen sind.

Der vorliegende erste Halbband enthält Elektrostatik, Elektrisiermaschinen und ähnliche Apparate, Elektroskope und Elektrometer, elektrostatische Messungen, Eigenschaften der Dielektrika, Apparate und Methoden zur Bestimmung von Widerständen und Leitfähigkeiten, metallisch leitende Körper von L. Grätz, galvanische Elemente, elektrische Ströme, Strommessung von F. Auerbach.

Die Durchsicht der verschiedenen Kapitel ergibt überall sorgfältige und gewissenhafte Arbeit. Die Voraussetzungen, die bezüglich des Lesers gemacht werden, entsprechen etwa denen an einen Studierenden der Physik; somit wird auch der Physikochemiker sich im stande sehen, das Werk mit Erfolg zu benutzen. An Einzelheiten hat der Berichterstatter zu erinnern gefunden, dass S. 5 die bekannte falsche Bestimmung der Dimensionen einer Elektrizitätsmenge gegeben wird, und dass S. 83 die Gelegenheit versäumt wird, den frühern Fehler

zurechtzustellen. Das Kapitel über galvanische Elemente ist in seiner Darstellung des Voltaschen Versuches und der Spannungsreihe als obsolet zu bezeichnen und sollte in einem Lehrbuche keine Stelle mehr finden, seitdem die hier vorhandenen Erscheinungen widerspruchsfrei als elektrochemische erkannt worden sind.

Einige andere Anstände mögen übergangen werden, und es soll nochmals hervorgehoben werden, dass dem Leser in dem vorliegenden Handbuche solides Wissen in konziser Form vermittelt wird. *W. O*

Grundzüge der Photographie von A. Miethe. Dritte Auflage, IV u. 94 S. Preis M. 1.—. **Ratgeber für Anfänger im Photographieren,** 21. bis 23. Aufl. von L. David. VIII u. 240 S. Halle a. S., W. Knapp. 1903. Preis M. 1.50.—.

Beide bekannte und wohlbewährte Werkchen werden dem, der die Kunst der Photographie noch nicht kennt, bei seinen ersten Versuchen gute Dienste leisten. Während das erstgenannte sich auf das notwendigste beschränkt, geht das zweite schon ein wenig in die Breite und bietet namentlich nach der künstlerischen Seite gute Anregung und Hilfe. *W. O.*

Physical Chemistry for Physicians and Biologists by Dr. E. Cohen. Authorized translation from the German by M. H. Fischer. 343 p. New-York, Henry Holt & Co. 1903.

Die deutsche Ausgabe dieses Werkes ist bereits angezeigt worden. Es ist als ein sehr erfreuliches Zeichen für den Fortschritt der allgemeinen Chemie zu begrüssen, dass sich in Amerika bereits auch in den Gebieten der angewandten Chemie das Bedürfnis nach sachgemässer Belehrung in den neuesten Fortschritten geltend macht. Die Übersetzung, die unter Ägide von J. Loeb durchgeführt worden ist, scheint, soweit der Berichterstatter urteilen kann, sachgemäss und geläufig geraten zu sein. *W. O.*

A Text-Book of Organic Chemistry by A. F. Holleman. Translated from the second Dutch edition by Jamieson Walker and Owen E. Mott with the cooperation of the author. XVII + 555 S. New-York, J. Wiley & Sons 1903.

Auch dieses Buch ist nach seiner deutschen Ausgabe den Lesern der Zeitschrift bekannt; es ist bekanntlich seit van't Hoffs „Ansichten über die organische Chemie" das erste Lehrbuch der organischen Chemie, in welchem die Anwendung der neuern Fortschritte der allgemeinen Chemie einen wesentlichen Bestandtteil der Darstellung ausmacht. *W. O.*

Thermodynamik und Kinetik der Körper. Zweiter Band von B. Weinstein. XVIII + 586 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1903. Preis M. 16.—.

Der zweite Band des Werkes, über dessen Erscheinen nach dem ersten Bande bereits (**40**, 382) berichtet worden ist, umfasst in den Kapiteln neun bis dreizehn die folgenden Gegenstände: Absolute Temperatur (thermodynamische, thermokinetische Temperaturskala; Vergleich der absoluten Skala mit der konventionellen). Die Flüssigkeiten (die Zustandsgleichung, Kapillarität, Reibung und Wärmeleitung, Diffusion und Osmose, spezifische Wärme und innere Arbeit, Verdampfen und Er-

starren). Die festen Körper (Zustandsgleichung, spezifische Wärmen, Schmelzen, Verflüchtigen und Umwandeln, Koexistenz und Stabilität, Gleichgewicht und Deformation). Thermodynamische Mechanik und nicht umkehrbare Korgänge (allgemeine Gleichgewichtsbedingungen, Näherungsgleichungen für die Energie, die Potentiale und die Entropie, untersuchte Gleichgewichte, das Entropieprinzip und die nichtumkehrbaren Vorgänge, thermodynamische Kinetik und Reaktionsgeschwindigkeiten). Die Mischungen und Lösungen (Natur derselben, Mischungs- und Lösungsverhältnisse, Zustandsgleichung und Konzentration, Kapillarität und Reibung, spezifische Wärme, Lösungs-, Verdünnungs- und Umbildungswärme. Dampfspannung, Gefrieren von Mischungen und Lösungen).

Die Behandlungsweise auch dieses Bandes ist naturgemäss die gleiche, wie sie am ersten Bande gekennzeichnet worden ist, und der Verf. bricht in der Vorrede eine wackere Lanze zu Gunsten des von ihm gewählten Verfahrens. Man wird ihm Recht geben, wenn er betont, dass eines sich nicht für alle schickt, und dass ihm auf seine Eigenart das gleiche Recht zusteht, wie andern auf die ihrige. Dies ist zweifellos so, und der Berichterstatter möchte sich am allerwenigsten den Vorwurf eines Unterdrückungsversuchs abweichender Ansichten machen lassen; hat er doch in seiner Laufbahn als Lehrer und Forscher immer wieder die Erfahrung machen dürfen, dass alle Versuche, ernstlich in die Tiefe zu graben, uns irgendwie dem Mittelpunkte näher führen. Nur möchte er nicht zugeben, dass gegenwärtig der Wert der Thermodynamik überschätzt wird; zu einer Zeit, wo wir alle noch von den rein thermodynamischen Ergebnissen eines Gibbs zehren, ohne dass die hier fliessenden Quellen das leiseste Anzeichen von Erschöpfung zeigen, kann wenigstens für den Physikochemiker von einer Überschätzung der Thermodynamik nicht die Rede sein. Wir haben im Gegenteile noch lange nicht genug von ihr. Von der Kinetik kann man nicht ganz das gleiche sagen.

Wie dem aber auch sei, der Verf. wird sich mit zahlreichen Lesern eins wissen in dem Wunsche, durch den Ausbau der kinetischen Vorstellungen einen „tiefern Einblick in das Innere der Natur" zu gewinnen. Durch eine erheblich weitergehende Berücksichtigung von experimentellem Material hat er diesem Bande seines Werkes einen von theoretischen Vorstellungen unabhängigen Wert zu schaffen gewusst, und da zudem die hier behandelten Gegenstände meist unmittelbar der allgemeinen Chemie angehören, so wird er auf einen zahlreichen und dankbaren Leserkreis rechnen können.

Im einzelnen dürften mancherlei Bemerkungen zu machen sein. So hat S. 55 der Verf. nicht bemerkt, dass es eine Oberflächenspannung einer Flüssigkeit oder eines Dampfes „gegen sich selbst" physisch nicht gibt, sondern nur eine solche an der Grenzfläche zweier Phasen; erstere ist eine mathematische Fiktion, an deren Entstehung nicht die Thermodynamik, sondern die Kinetik schuld ist. Auch der erste Abschnitt S. 56 dürfte bei eindringender Überlegung zu ändern sein. Das gleiche gilt für die Betrachtungen S. 118 unten, bezüglich des osmotischen Druckes; hiernach müsste auch eine beliebige Flüssigkeit wegen der Reibung ihrer stets bewegten Molekeln von selbst immer wärmer werden. Und so liessen sich noch mancherlei andere Anstände machen, doch ist dies nahezu selbstverständlich, wenn man den gleichen Gegenstand mit verschiedenen Denkmitteln bearbeitet. *W. O.*

Das Wasserstoffsuperoxyd-zersetzende Enzym des Blutes. I.

Von

George Senter.

Inhalt:

Einleitung: 1. Allgemeines über Enzyme. 2. Enzyme und Wasserstoffsuperoxyd. 3. Analogie der Enzymwirkung mit gewöhnlicher Katalyse. 4. Chemische Dynamik der Enzymwirkung. 5. Blut und Wasserstoffsuperoxyd. — Experimenteller Teil: 1. Vorläufige Versuche mit Blut und Hämoglobin. 2. Isolierung des Wasserstoffsuperoxyd-zersetzenden Enzyms. 3. Verhalten von Blut und Hämase gegen Guajaktinktur und gegen Indigo. 4. Messungsmethode und erste Resultate. 5. Einfluss der H_2O_2-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. 6. Einfluss der Enzymkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. 7. Diskussion der in 5. und 6. mitgeteilten Resultate. 8. Temperaturkoeffizient der Reaktion. 9. Zersetzung des Enzyms durch Erhitzen. 10. Einfluss von Säuren auf die Reaktion. 11. Einfluss von Natriumhydroxyd auf die Reaktion. 12. Einfluss von einigen Salzen auf die Reaktion. 13. Einfluss von andern Giften auf die Reaktion. 14. Physiologische Bedeutung der „Superoxydasen". — Schluss: 1. Enzyme und gewöhnliche Katalysatoren. 2. Zusammenfassung.

Einleitung.

1. Allgemeines über Enzyme.

In seinem zusammenfassenden Vortrage: „Über Katalyse", sagte Ostwald[1]): „Wir werden also in den Enzymen Katalysatoren sehen, welche im Organismus während des Lebens der Zelle entstehen, und durch deren Wirkung das Lebewesen den grössten Teil seiner chemischen Aufgaben erledigt. Nicht nur Verdauung und Assimilation wird von Anfang bis zu Ende durch Enzyme geregelt, auch die fundamentale Lebenstätigkeit der meisten Organismen, die Beschaffung der erforderlichen chemischen Energie durch Verbrennung auf Kosten des Luftsauerstoffs erfolgt unter entschiedener Mitwirkung von Enzymen und wäre ohne diese unmöglich."

Diese Worte drücken in klarer Weise aus, welche wichtige Rolle die pflanzlichen und tierischen Katalysatoren, die Enzyme, in den Lebensprozessen spielen.

Dies wurde schon seinerzeit von Berzelius, der den Begriff der Katalyse in die Wissenschaft einführte, erkannt und betont.

Er schreibt[2]): „Wir bekommen begründeten Anlass zu vermuten, dass in den lebenden Pflanzen und Tieren Tausende von katalytischen

[1]) Über Katalyse, S. 4. Leipzig 1902.

[2]) Jahresbericht **13**, 237 (1836).

Prozessen zwischen den Geweben und den Flüssigkeiten vor sich gehen und die Menge ungleichartiger chemischer Zusammensetzungen hervorbringen, von deren Bildung aus dem gemeinschaftlichen, rohen Material, dem Pflanzensaft oder dem Blut, wir nie eine annehmbare Ursache einsehen konnten, die wir künftig vielleicht in der katalytischen Kraft des organischen Gewebes, woraus die Organe des lebenden Körpers bestehen, entdecken werden."

Das grosse Verdienst von Berzelius ist, dass er die Analogie zwischen solchen Reaktionen, wie die Umwandlung von Stärke in Dextrin und Zucker unter dem Einflusse von verdünnten Säuren und von Diastase und die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Platin, Blutfibrin u. s. w. erkannte, und sie alle unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte zusammenfasste, ohne die weitere Entwicklung dieses Gebietes durch eine voreilige „Erklärung" der beobachteten Tatsachen zu hemmen.

Später hat Ostwald[1]) die aus der Energetik gezogenen Konsequenzen auf katalytische Erscheinungen angewandt, und durch seine Versuche und die seiner Schüler ist dieses Gebiet qualitativ und quantitativ sehr gefördert worden; trotzdem lässt sich über die Ursachen der beobachteten Beschleunigungen vorläufig nicht viel sagen.

Nach Ostwald[2]) ist ein Katalysator „jeder Stoff, der, ohne im Endprodukte einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert." Zu dieser Definition können wir gewöhnlich hinzufügen[3]), dass die Menge des Katalysators im Verhältnis zur Menge der von ihm umgewandelten Stoffe zumeist verschwindend klein ist, und zweitens, dass der Katalysator scheinbar keinen Teil an der Reaktion nimmt, und oft nach der Reaktion anscheinend unverändert ist.

Aus dem oben Gesagten ist klar ersichtlich, dass wir mit der Behauptung, dass die Enzyme Katalysatoren seien, nichts weiter meinen, als dass diese, in bis jetzt unerklärter Weise, die Eigenschaft besitzen, sonst sehr langsam verlaufende Reaktionen zu beschleunigen, und selbst während der Reaktion anscheinend unverändert zu bleiben.

Wie bekannt, sind zu verschiedenen Zeiten verschiedenartige Ansichten über Fermentwirkung vertreten worden.

Pasteur unterscheidet zwischen „geformten Fermenten" und „ungeformten Fermenten"; in der ersten Klasse wird der fermentative Prozess als mit dem Leben der Zellen verbunden angesehen, z. B. bei der

[1]) Loc. cit.; Grundriss der allgem. Chemie (3. Aufl.) 514—521.

[2]) Über Katalyse, S. 21.

[3]) Bredig, Anorganische Fermente, S. 38. Leipzig 1901.

Fermentation des Zuckers durch Hefe: die zweite Klasse kann fermentative Prozesse ohne die Anwesenheit von lebenden Zellen ausführen, z. B. Pepsin.

Die ungeformten Fermente werden Enzyme genannt.

In den letzten Jahren aber hat es sich herausgestellt, dass viele fermentative Prozesse, die früher als mit der Tätigkeit lebender Zellen verbunden angesehen wurden, von Enzymen, die von den Zellen in passender Weise extrahiert werden können, ausgeführt werden. Das am besten bekannte Beispiel ist Buchners Zymase[1]), ein Enzym, welches er aus Hefezellen extrahiert hat, und welches, in Abwesenheit lebender Zellen, eine lebhafte Fermentation in Zuckerlösungen hervorruft. Die jetzt am meisten vertretene Ansicht ist, dass die von Pasteur vermutete Grenze zwischen den beiden Klassen nicht existiert, dass die chemischen Prozesse im Organismus von verschiedenartigen Enzymen, die nebeneinander in den Zellen vorkommen, beschleunigt werden, und dass diese Enzyme durch passende Methoden in aktivem Zustande extrahiert werden können.

In einem vor kurzem erschienenen Artikel[2]) über die Oxydasen werden acht nebeneinander in den Hefezellen vorkommende Enzyme mit verschiedenen Eigenschaften erwähnt.

Wie schon erwähnt, ist die allgemeine Eigenschaft der Enzyme die, dass sie die Fähigkeit besitzen, einige Reaktionen zu beschleunigen. Nach ihrem Verhalten werden sie gewöhnlich in die zwei Klassen der hydrolysierenden und oxydierenden Enzyme eingeteilt[3]).

Es muss betont werden, dass jedes Enzym seine Wirkung nur auf ganz bestimmte Reaktionen ausüben kann, Emulsin z. B. kann die hydrolytische Spaltung von Amygdalin, Salicin u. s. w. befördern, nicht aber die Hydrolyse von Rohrzucker. In dieser Hinsicht ist die Wirkung von einigen anorganischen Katalysatoren etwas allgemeiner; *H*-Ion z. B. beschleunigt fast alle hydrolytischen Spaltungen. Jedoch ist hier kein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Klassen von Katalysatoren vorhanden, weil auch die Wirkung zahlreicher anorganischer Katalysatoren auf bestimmte Reaktionen beschränkt ist.

Eine andere allgemeine Eigenschaft der Enzyme ist, dass sie ihre katalytische Kraft durch Erhitzen schnell verlieren; jedoch ist die Beständigkeit gegen Hitze eine sehr verschiedene. Während einige (z. B. das H_2O_2 zersetzende Enzym) schon bei 50° ihre katalytische Kraft

[1]) Buchner, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 117. 1110. 2668 (1897); **31**, 209. 568 etc.
[2]) Wender, Chem. Zeitung, 20. und 24. Dezbr. 1902.
[3]) Zur Litteratur siehe: Oppenheimer, Fermente. Leipzig 1900.

schnell verlieren, werden andere (z. B. Emulsin) bei höhern Temperaturen, nur sehr langsam zerstört[1]). In Zusammenhang mit der Temperatur des Inaktivwerdens durch Erhitzung steht das „Temperaturoptimum" der Enzymwirkung, welches im Kapitel 4 wieder erwähnt wird.

Es wurde von Schönbein[2]) behauptet, dass alle Enzyme die Eigenschaft besitzen, Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zu zersetzen. Diese Frage wird, wegen ihrer Wichtigkeit für diese Arbeit, im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert werden.

Die Enzyme lassen sich in vielen Hinsichten voneinander unterscheiden, z. B. durch ihre spezifischen Wirkungen, durch die Temperatur des Inaktivwerdens, durch das oben erwähnte Temperaturoptimum, durch den Einfluss von andern Körpern auf ihre Wirkung u. s. w. So z. B. wird die Wirksamkeit von Pepsin und Invertase durch Säure verstärkt; im Gegensatz dazu wird die Wirksamkeit von dem in dieser Abhandlung beschriebenen Enzym durch Säuren sehr stark gehemmt.

Was den chemischen Charakter der Enzyme betrifft, so ist, wegen der grossen Schwierigkeiten, sie in reinem Zustande darzustellen, nur sehr wenig mit Sicherheit bekannt. Sie werden bei Ausfällung von Niederschlägen mitgerissen, und durch diese Eigenschaft wird die Trennung von den Eiweisskörpern erschwert, so dass bis jetzt auch nicht ein Enzym in annähernd reinem Zustande erhalten worden ist.

Viele Glieder der ersten Klasse, der hydrolysierenden Enzyme, z. B. Invertin, Emulsin, sind gut bekannt und oft untersucht worden. Die Enzyme, die zur zweiten Klasse, den Oxydasen[3]), gehören, sind dagegen bis jetzt nicht oft untersucht worden. Weil diese wahrscheinlich in Zusammenhang mit dem in dieser Abhandlung beschriebenen Enzym stehen, mögen hier einige Worte darüber gesagt werden. Bekanntlich werden, unter gewöhnlichen Umständen, einige schwer oxydierbare Substanzen anscheinend leicht und schnell im Organismus oxydiert. Nach unsern jetzigen Ansichten[4]) werden solche Oxydationen durch Sauerstoff-übertragende Enzyme, die Oxydasen, beschleunigt.

Dass einige pflanzliche Stoffe Sauerstoff-übertragende Eigenschaften besitzen, geht aus den Untersuchungen von Bertrand[5]) mit Lakkase

[1]) Tammann, Diese Zeitschr. **18**, 426 (1895).

[2]) Journ. f. pr. Chemie **89**, 334. [3]) Oppenheimer, Fermente S. 285–304.

[4]) Bach, Compt. rend. **124**, 951 (1897). — Engler, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1103 (1900). — Chodat und Bach, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1275. 2466 (1902).

[5]) Compt. rend. **118**, 1215; **120**, 226; **121**, 166. 783; **122**, 1132. — Archives de Physiol. 1896, 23.

klar hervor. Dieses Enzym hat die Fähigkeit, die Oxydation von mehrwertigen Phenolen sehr stark zu beschleunigen. Andere Forscher haben die Oxydation von Salicylaldehyd unter dem Einflusse von Oxydasen untersucht. Es ist von Bertrand gefunden worden, dass die Aktivität der schon erwähnten Lakkase in Zusammenhang mit deren Mangangehalt steht, und dass die Hinzufügung von Mangansalzen die Wirkung bedeutend verstärkt.

Gruss[1]) hat diese Gruppe nach dem Verhalten der Enzyme gegen Guajaktinktur und gegen Alkohol zu klassifizieren versucht. Er unterscheidet drei Klassen:

1. diejenigen, die mit Guajaktinktur allein eine Blaufärbung geben und durch Alkohol zerstört werden;

2. diejenigen, die eine Blaufärbung mit Guajaktinktur in Anwesenheit von H_2O_2 geben und durch siedenden Alkohol zerstört werden;

3. diejenigen, die auch Blaufärbung mit Guajaktinktur und H_2O_2 verursachen, sich aber beständig gegen siedenden Alkohol zeigen.

Von diesen Stoffen wird noch im Kapitel 14 die Rede sein.

2. Enzyme und Wasserstoffsuperoxyd.

Die Eigenschaft, die manche Tier- und Pflanzenstoffe besitzen, Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zu zersetzen, wurde von Schönbein[2]) eingehend untersucht. Er fand diese Eigenschaft in Blut, Speichel, Lebersaft u. s. w. und auch bei wässrigen Auszügen aus Hunderten verschiedener Pflanzen. Es ist wahrscheinlich, dass diese Eigenschaft mehr oder weniger jeder lebenden pflanzlichen und tierischen Zelle eigen ist.

Schönbein machte dieselbe Beobachtung mit Diastase, Emulsin und allen den andern Enzymen, welche er untersuchte, und daraus schloss er, dass diese Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, eine allgemeine Eigenschaft der Enzyme sei. Er fand, dass bei höhern Temperaturen die spezifische fermentative Eigenschaft und auch die Fähigkeit, H_2O_2 zu zersetzen, verloren gingen.

In seinen vielen Untersuchungen in diesem Gebiete machte Schönbein oft Gebrauch von der Eigenschaft, welche H_2O_2 enthaltende Guajaktinktur besitzt, sich in Anwesenheit gewisser Körper blau zu färben. Er fand, dass die Fähigkeit der Enzyme, H_2O_2 zu zersetzen, fast immer begleitet war von der Eigenschaft, H_2O_2 enthaltende Guajaktinktur zu

[1]) Ber. d. d. botan. Ges. **16**, 129 (1898).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **89**, 334 (1863).

bläuen, und schloss daraus, dass diese Eigenschaften von demselben Stoff herrühren. Als merkwürdige Ausnahme erwähnt er, dass Bierhefe eine katalytische Wirkung auf H_2O_2 ausübt, ohne H_2O_2 enthaltende Guajaktinktur bläuen zu können.

Im Jahre 1891 publizierte Jacobson[1]) eine wichtige Abhandlung auf diesem Gebiet, in welcher er zeigte, dass der enge Zusammenhang, welchen Schönbein zwischen der spezifischen Fermentwirkung und der Fähigkeit, H_2O_2 zu zersetzen, vermutet hat, nicht existiert. Es ist Jacobson bei „Emulsin" und „Pankreatin" nach drei verschiedenen Methoden gelungen, eine Trennung der Wasserstoffsuperoxyd-zersetzenden Fähigkeit von der spezifischen Fermentwirkung zu erzielen. Er fand:

1. dass bei einer Temperatur von 69° die Eigenschaft des Emulsins, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, schnell verloren ging, während die Fähigkeit, Amygdalin zu spalten, nicht wesentlich verändert wurde;

2. dass durch Hinzufügen von viel H_2O_2 die katalytische Kraft gegen Wasserstoffsuperoxyd erschöpft werden konnte, ohne dass die spezifische Fermentwirkung geschädigt wurde;

3. dass durch Aussalzen mit Natriumsulfat und nachheriges Trocknen des Niederschlags die katalytische Kraft gegen Wasserstoffsuperoxyd, nicht aber die spezifische Fermentwirkung verloren ging.

Ferner fand er, dass Säuren in sehr kleinen Mengen die Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd verringerten, die Wirkung auf Amygdalin jedoch etwas verstärkten.

Es scheint merkwürdig, dass Jacobson aus diesen Resultaten nicht den Schluss gezogen hat, dass zwei Enzyme von verschiedener Beständigkeit vorhanden seien. Diese Annahme dürfte die wahrscheinlichste Erklärung seiner Resultate sein. Wir können dann vermuten, dass das Wasserstoffsuperoxyd-zersetzende Enzym etwas empfindlicher gegen Hitze ist, als das Amygdalin-spaltende Enzym. Die sogenannte „Erschöpfung" der katalytischen Kraft ist wahrscheinlich dadurch bedingt, dass das Wasserstoffsuperoxyd-zersetzende Enzym durch Wasserstoffsuperoxyd selbst oxydierbar ist, und Jacobsons weitere Beobachtung, dass der durch Aussalzen mit Natriumsulfat erhaltene Niederschlag die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, nicht aber die Amygdalin-spaltende Fähigkeit verloren hat, kann, wie Loew[2]) vermutet, dadurch bedingt sein, dass er eine zu hohe Temperatur zum Trocknen seines Niederschlags verwendet hat.

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 340 (1895).

[2]) Catalase. U. S. Department of Agriculture Report Nr. 68, S. 20 (1901).

Die Ansicht, dass die Eigenschaft, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, keine allgemeine Eigenschaft der Enzyme ist, sondern einer besondern Klasse von Enzymen, den „Superoxydasen" eigen ist, ist von verschiedenen Forschern (Loew[1]), Raudnitz[2]) u. s. w.) ausgesprochen worden und scheint bei weitem die wahrscheinlichste zu sein. Insbesondere hat Loew viel Tatsachenmaterial zusammengebracht, um die Unrichtigkeit der Schönbeinschen Ansichten über diese Reaktion zu beweisen. Er fand, dass ein wässriger Auszug von Tabakblättern starke katalytische Eigenschaften gegen Wasserstoffsuperoxyd zeigte, ohne dass irgend eines der bekannten Enzyme vorhanden war. Die Lösung hatte auch nicht die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd-enthaltende Guajaktinktur zu bläuen; diese Eigenschaft soll, nach Loew, einem besondern oxydierenden Enzym, der „Peroxydase" eigen sein.

Aus seinen Versuchen schloss Loew, dass diese weitverbreitete Eigenschaft, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, einem besondern, weitverbreiteten Enzym, welches in löslicher und unlöslicher Form vorkommt, und das er „Katalase" genannt hat, angehört. Jedoch hat er die Identität der in verschiedenen Organismen vorkommenden Enzyme keineswegs bewiesen, und es ist vielleicht wahrscheinlicher, dass verschiedene Enzyme, die sich in andern Hinsichten (Temperatur des Inaktivwerdens u. s. w.) unterscheiden lassen, diese Eigenschaft besitzen. Mit Raudnitz u. a. wollen wir diese vorläufig „Superoxydasen" nennen.

3. Analogie der Enzymwirkungen mit denen von gewöhnlichen Katalysatoren[3]).

Die Analogie, welche zwischen der Wirkung einiger Enzyme und der katalytischen Wirkung gewisser anorganischer Körper besteht, wurde, wie schon erwähnt, von Berzelius betont.

Einige Beispiele dieser Wirkung mögen hier erwähnt werden.

1. Die Oxydation von Alkohol zu Essigsäure durch Luftsauerstoff wurde sowohl durch das Ferment Mycoderma Aceti (Pasteur) wie durch fein verteiltes Platin beschleunigt[4]).

2. Die Bläuung von H_2O_2 enthaltender Guajaktinktur wird durch

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. Biologie **42**, 598.

[3]) Ausführlicher siehe Bredig, Anorganische Fermente, aus dessen Zusammenstellung einige der folgenden Beispiele genommen sind. An dieser Stelle möchte ich betonen, dass das Studium dieser Monographie mir in vielen Hinsichten von grossem Nutzen war.

[4]) Fehling, Handwörterbuch **3**, 76.

Blut, Eiter u. s. w. und auch durch PbO_2, MnO_2, Platin u. s. w. beschleunigt[1]).

Besonders ausgesprochen ist in vielen Hinsichten die Analogie zwischen den Wirkungen von Enzymen und anorganischen Katalysatoren in Reaktionen, an welchen Wasserstoffsuperoxyd teilnimmt, wie schon von Berzelius erwähnt, und von Schönbein betont worden ist. Schönbein[2]) schrieb darüber: „Es scheint mir eine höchst bemerkenswerte Tatsache zu sein, dass alle die genannten fermentartig oder katalytisch wirkenden Substanzen auch die Fähigkeit besitzen, nach Art des Platins, das H_2O_2 zu zerlegen, ein Zusammengehen verschiedener Wirksamkeiten, welches der Vermutung Raum geben muss, dass sie auf der gleichen Ursache beruhen." Wie wir schon gesehen haben, ist es wahrscheinlich, dass die H_2O_2 zersetzende Eigenschaft einer besondern Klasse von Enzymen angehört. Aber das ändert den erwähnten Parallelismus nicht.

Ein paar Beispiele solcher Beschleunigungen seien an dieser Stelle erwähnt.

1. Das Entfärben[3]) von Indigoschwefelsäure durch H_2O_2 wird durch Eisenoxydulsulfat oder Platinmohr ebenso beschleunigt wie durch Blut.

2. Die Reaktion[4]) zwischen H_2O_2 und KJ wird durch Eisenoxydulsulfat genau so beschleunigt wie durch Blut.

Die Vergiftungserscheinungen bei der Katalyse von H_2O_2 durch Enzyme und durch anorganische Katalysatoren zeigen einen ganz merkwürdigen Parallelismus, wie schon von Faraday beobachtet und von Schönbein, Schaer[5]), Kobert[6]) u. a. weiter untersucht wurde.

Von der anorganischen Seite namentlich, so weit die Katalyse des H_2O_2 durch kolloidales Platin, Gold u. s. w. in Frage kommt, ist dieser Gegenstand in ausgezeichneter Weise von Bredig[7]) und seinen Schülern bearbeitet worden.

Ich will auf diesen Punkt noch gelegentlich der Diskussion der später mitzuteilenden Resultate mit dem Blutenzym zurückkommen.

---

[1]) Schönbein, Journ. f. prakt. Chemie **89**, 32 und 325.

[2]) Loc. cit.

[3]) Schönbein, Journ. f. prakt. Chemie **75**, 79; **78**, 90.

[4]) Schönbein, loc. cit.

[5]) Siehe Bredig, Anorganische Fermente, S. 85.

[6]) Über Cyanmethämoglobin. Stuttgart 1891.

[7]) Bredig und Müller von Berneck, Diese Zeitschr. **31**, 258 (1899). — Bredig und Ikeda, Diese Zeitschr. **37**, 1 (1901). — Bredig und Reinders, Diese Zeitschr. **37**, 323 (1901).

4. Chemische Dynamik der Enzymwirkungen.

Trotz der schönen Arbeiten von O'Sullivan und Tompson[1]), Duclaux[2]), Tammann[3]), A. J. Brown[4]), H. Brown[5]), und insbesondere Henri[6]), wissen wir bis jetzt nur sehr wenig von den Gesetzen der Enzymwirkung[7]), woran verschiedene Ursachen Schuld tragen.

Erstens ist es wahrscheinlich, dass die gelösten Enzyme im kolloidalen Zustande in der Lösung sich befinden, d. h. dass sie in Form einer feinen Suspension in dem Lösungsmittel vorhanden sind.

Während die Eigenschaften der Lösung eines Krystalloids unter denselben Bedingungen immer dieselben sind, hängen die Eigenschaften einer kolloidalen Lösung von ihrer Vorgeschichte, ihrem Alter u. s. w. ab.

Wegen der langsamen Diffusion wird der Gleichgewichtszustand nach Verdünnung nur sehr allmählich erreicht, und ausserdem sind die Enzyme leicht zerstörbar. Ferner sind wir, da die Enzyme selbst noch nicht isoliert worden sind, in Bezug auf die an den Reaktionen teilnehmenden Mengen immer im Dunkeln.

Aus diesen verschiedenen Gründen ist es nicht leicht, in Versuchen mit Enzymen konstante Resultate zu erhalten.

Die Frage, ob die Enzymwirkungen den Gesetzen der chemischen Dynamik gehorchen, ist viel diskutiert, aber noch nicht mit Sicherheit entschieden worden. Es hat sich herausgestellt, dass in vielen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional der Menge des hinzugesetzten Enzyms ist; mit Pepsin z. B. nimmt die Wirkung mit seiner Konzentration zu, aber langsamer, so dass die Wirkung grosser Pepsinmengen durch weitern Zusatz von Pepsin nicht mehr erhöht wird. In andern Fällen, z. B. bei der Oxydation von Salicylaldehyd bei Anwesenheit von Leberoxydasen ist die Reaktionsgeschwindigkeit nach Medwedew[8]) ungefähr proportional der vorhandenen Menge des Katalysators.

Auch was das Verhältnis zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration des sogenannten Substrats, d. h. der Substanz, auf welche die Enzymwirkung ausgeübt wird, betrifft, finden wir viele Unregelmässigkeiten. Während wir zumeist mit gewöhnlichen Katalysatoren

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **57** (I), 834 (1890). [2]) Mikrobiologie II, Paris 1899.

[3]) Diese Zeitschr. **18**, 436 (1895).

[4]) Journ. Chem. Soc. **81**, 373. (1902).

[5]) Journ. Chem. Soc. **81**, 388 (1902).

[6]) Diese Zeitschr. **39**, 194 (1902). — Compt. rend. **135**, 916 (1902).

[7]) Siehe insbesondere Duclaux, loc. cit. — Henri, Lois generals de l'action des diastases, Paris 1903. — Bredig, Ergebnisse der Physiologie, S. 134—212 (1902).

[8]) Pflügers Archiv **81**, 540.

finden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der zur Zeit vorhandenen Menge des umzuwandelnden Stoffes ist, ist das bei Enzymwirkungen häufig nicht der Fall: die Abweichung ist gewöhnlich solcher Art, dass die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer als die Menge des Substrates zunimmt.

Der bestuntersuchte Fall von Enzymwirkungen ist die hydrolytische Spaltung von Rohrzucker durch Invertase, und wegen seiner Bedeutung wollen wir diesen Fall etwas näher diskutieren. Es ist vor kurzem in einer sorgfältig durchgeführten Arbeit von Henri[1]) bewiesen worden, dass in Übereinstimmung mit den frühern Resultaten von O'Sullivan und Tompson, Duclaux, Tammann und A. J. Brown die Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional der Konzentration des vorhandenen Zuckers ist, sondern dass die Reaktion verhältnismässig schneller geht, je verdünnter die Rohrzuckerlösung ist. Henri hat auch bewiesen, dass die Aktivität der Invertase durch ihre Tätigkeit nicht geschädigt wird; ferner dass der entstehende Invertzucker eine verzögernde Wirkung auf die Reaktion ausübt. Um seine Resultate zu erklären, nimmt Henri an, dass Zwischenproduckte zwischen dem Enzym und den beteiligten Stoffen entstehen.

Die Annahme, dass viele von gewöhnlichen Katalysatoren beschleunigte Reaktionen durch die Entstehung von Zwischenverbindungen (zwischen dem Katalysator und den teilnehmenden Stoffen) zu stande kommen, ist von vielen Forschern[2]) wahrscheinlich gemacht worden, und eine solche Annahme scheint besonders wahrscheinlich im Falle von Enzymreaktionen, wegen des von Emil Fischer[3]) klargelegten Verhältnisses, das zwischen den Enzymen und den Stoffen, die durch diese umgewandelt werden können, besteht.

Henri nimmt an, dass ein Teil des Enzyms durch den Rohrzucker, ein anderer Teil durch den Invertzucker gebunden wird, und dass diese Verbindungen unvollständig sind, indem ein Gleichgewichtszustand nach dem Massenwirkungsgesetz zwischen dem Zucker, dem ungebundenen Enzym und der Verbindung besteht. Die aus diesen Betrachtungen entwickelte Formel lautet:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k\varphi(a-x)}{1+nx+m(a-x)},$$

wo φ die Gesamtmenge des Enzyms, a die Anfangskonzentration des Rohrzuckers, x die zur Zeit vorhandene Menge des Invertzuckers, k, m und n, Konstanten bedeuten.

---

[1]) Loc. cit. [2]) Manchot, Lieb. Ann. **325**, 93 (1902).
[3]) Diese Zeitschr. **26**, 71 (1898).

Diese Formel stellt in sehr befriedigender Weise in weiten Grenzen die beobachteten Tatsachen dar. Wie Henri erwähnt, bekommt man dieselbe Formel, wenn man, anstatt die Geschwindigkeit proportional der freien Menge des Enzyms und der zur Zeit vorhandenen Zuckermenge zu setzen, dieselbe proportional der mit Zucker verbundenen Enzymmenge setzt. Das ist selbstverständlich, da nach dem in der Entwicklung dieser Gleichung verwendeten Massenwirkungsgesetz ein konstantes Verhältnis zwischen den beiden Seiten der Gleichung:

$$C_{\text{Zucker}} \times C_{\text{Freies Enzym}} = K C_{\text{mit Zucker verbund. Enzym}}$$

herrscht. Die oben gegebene Formel stellt auch in befriedigender Weise den Verlauf der Reaktion zwischen Emulsin und Salicin dar.

Es wird oft behauptet, dass die oben erwähnten Abweichungen von den einfachen Gesetzen einen wesentlichen Unterschied zwischen der Wirkung von Enzymen und von gewöhnlichen Katalysatoren darstellen. In der Tat aber sind viele Unregelmässigkeiten auch in dem Gebiete der gewöhnlichen Katalysatoren gefunden worden. Wie Bredig erwähnt, ist die hydrolytische Wirkung von schwachen Säuren infolge des Ganges ihrer elektrolytischen Dissociation nicht proportional der Säurekonzentration. Auch in der Platinkatalyse[1]) hat es sich herausgestellt, dass die „Konstanten" während der Reaktion bedeutend zunehmen, und dass die Reaktionsgeschwindigkeit schneller als die Platinmenge zunimmt.

So weit sehen wir keine Gründe, einen wesentlichen Unterschied zwischen Enzymwirkung und der Wirkung gewöhnlicher Katalysatoren anzunehmen.

In Bezug auf die Herstellung des Gleichgewichts unter dem Einflusse von Enzymen und von anorganischen Katalysatoren ist von verschiedenen Forschern (Tammann, Oppenheimer u. s. w.) behauptet worden, dass ein wirklicher Unterschied zwischen der Wirkung dieser zwei Klassen von Katalysatoren existiert.

In gewöhnlichen Reaktionen hat, wie schon erwähnt, der Katalysator auf das Gleichgewicht keinen Einfluss, sondern beschleunigt von beiden Seiten die Einstellung desselben. Oppenheimer[2]) behauptet, dass die Enzyme nur exothermische Reaktionen beschleunigen können, aber diese Behauptung ist jetzt durch die schönen Versuche von Hill[3]), Emmerling[4]) Kastle[5]) u. s. w. widerlegt worden. Diese Forscher

[1]) Bredig, loc. cit. [2]) Die Fermente, S. 55.
[3]) Journ. Chem. Soc. **73**, 634 (1898).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 600 (1901).
[5]) Americ. Chem. Soc. **24**, 491.

haben gezeigt, dass die Enzyme, gerade wie die gewöhnlichen Katalysatoren, die Eigenschaft besitzen, Reaktionen in beiden Richtungen nach einem Gleichgewichtszustande zu beschleunigen[1]). So z. B. wird nach Emmmerling[2]) sowohl die Spaltung, wie die Synthese von Amygdalin durch Emulsin beschleunigt, und Hanriot, und Kastle und Loevenhardt haben gezeigt, dass Lipase, das fettspaltende Enzym, unter Umständen auch die Synthese von Fetten erzielen kann.

Auch hat Tammann[3]) aus seinen Versuchen einen Unterschied zwischen den beiden Klassen von Katalysatoren in Bezug auf die Einstellung des Gleichgewichts vermutet. Derselbe fand, dass, während die Hydrolyse des Salicins unter dem Einflusse von Säuren vollständig ist, dieselbe Hydrolyse unter dem Einflusse von Emulsin unvollständig bleibt, im letztern Falle scheint ein Gleichgewichtszustand einzutreten. Die Reaktion geht aber weiter, 1. wenn die Reaktionsprodukte entfernt werden, 2. wenn die Temperatur geändert wird, 3. wenn neue Mengen des Salicins hinzugefügt werden, 4. wenn die Lösung verdünnt oder konzentriert wird, 5. wenn neue Mengen des Emulsins hinzugefügt werden. Bekanntlich werden echte Gleichgewichte durch die vier zuerst erwähnten Änderungen verschoben; aber, wie wir schon gesehen haben, wird ein echtes Gleichgewicht durch einen gewöhnlichen Katalysator nicht geändert. Aus seinen Resultaten schloss Tammann, dass die Enzyme die Eigenschaft besitzen, das Gleichgewicht verschieben zu können, und dass ein Gleichgewicht zwischen den beteiligten Stoffen und dem Enzym entsteht. Die oben erwähnten Resultate von Tammann sind nicht ganz entscheidend, insbesondere, weil er den Einfluss von Bakterien nicht genügend beseitigt hat. Jedoch, selbst angenommen, dass seine Schlüsse richtig seien, dass unter diesen Umständen ein falsches Gleichgewicht sich einstellt, so sind falsche Gleichgewichte auch im anorganischen Gebiete[4]) nicht unbekannt. So sind oberhalb eines bestimmten Sauerstoffdruckes Phosphor und Sauerstoff anscheinend im Gleichgewicht; erst wenn der Druck etwas vermindert wird, tritt Oxydation ein. Nach van't Hoff lässt sich die Existenz derartiger scheinbarer Gleichgewichte

[1]) Dies ist eine Tatsache von grosser Wichtigkeit und macht es wahrscheinlich, dass die Synthese von komplexen Verbindungen aus einfachern im pflanzlichen und tierischen Reiche durch Enzyme, die unter Umständen die Spaltung der komplizierten Verbindungen durchführen, beschleunigt wird. Wenn die Konzentration der einfachern Stoffe ziemlich gross ist und die Konzentration des entstehenden Körpers durch Hinwegdiffundieren, Umwandlung in einen andern Stoff oder auf andere Weise klein gehalten wird, sind die Bedingungen für die Synthese günstig. [2]) Loc. cit. [3]) Tammann, loc. cit.

[4]) van't Hoff, Vorlesungen I. 205—209.

möglicherweise dahin deuten, dass die Gesamtarbeit, welche eine Umwandlung zu leisten vermag, nicht der treibenden Kraft in jedem Stadium dieser Umwandlung entspricht.

5. Blut und Wasserstoffsuperoxyd.

In den Versuchen über die Wechselwirkung zwischen Blut und H_2O_2 ist in den meisten Fällen defibriniertes Blut benutzt worden. Dass Blutfibrin die Fähigkeit, H_2O_2 zu zersetzen, besitzt, wurde von Thénard, dem Entdecker von H_2O_2, beobachtet; dass dieselbe Eigenschaft dem defibrinierten Blute eigen ist, wurde später von Schönbein[1]) beobachtet.

Defibriniertes Blut besteht wesentlich aus kleinen Zellen, den Blutkörperchen, die in einer schwachgelblichen Flüssigkeit, dem Plasma suspendiert sind. Durch kräftiges Zentrifugieren des defibrinierten Blutes kann man die Körperchen von dem Serum trennen. Die rote Farbe der Körperchen wird durch den eisenhaltigen Blutfarbstoff, das Hämoglobin, hier in der Form von Oxyhämoglobin vorhanden, bedingt. Dasselbe macht etwa 96% vom Gewicht aller organischen Substanzen der Blutkörperchen aus. Sämtliche übrigen Bestandteile der Körperchen werden als Stromata zusammengefasst und stellen eine Art Protoplasma dar, in welchem das Hämoglobin enthalten ist.

Wenn man Blut mit Wasser verdünnt, quellen die Blutkörperchen zuerst auf, und dann schrumpfen sie zusammen; das Hämoglobin und die andern löslichen Bestandteile gehen in die Lösung über, während die unlöslichen Stromata allmählich zu Boden sinken. Ein lösliches Enzym würde also bei Verdünnung von Blut mit Wasser in die Lösung übergehen Es ist bekannt, dass, wenn man Blut mit kohlensaurem Wasser mischt die Stromata schnell und vollständig zu Boden sinken und durch Zentrifugieren und Filtration leicht von der Hämoglobin enthaltenden Lösung getrennt werden können.

Im Laufe seiner katalytischen Versuche fand Schönbein[1]), dass zu gleicher Zeit mit der Katalyse von H_2O_2 durch eine wässrige Lösung von defibriniertem Blute eine Oxydation des Blutes durch das H_2O_2 vor sich geht, so dass die Blutlösung schliesslich entfärbt wird und ihre katalytische Eigenschaft verliert.

Er bemerkte auch, dass die katalytische Eigenschaft einer Blutlösung in der Siedehitze rasch vernichtet wurde.

Auf die schon erwähnte Analogie zwischen der katalytischen Wir-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **89**, 22.

kung von Blut und Eisensalzen legte Schönbein viel Gewicht und sprach die Meinung aus, dass die Eigenschaft des Blutes, H_2O_2 zu zersetzen, im engsten Zusammenhange mit dessen Eisengehalt stehe. Später wurde das Hämoglobin vom Blut isoliert, und da es viel Eisen enthält, erwartete man, dass es starke katalytische Eigenschaften zeigen würde. Aber es stellte sich heraus, dass das nicht der Fall war. Schmidt[1]) fand, dass die katalytische Kraft des Hämoglobins gegen H_2O_2 klein war und umsomehr vermindert wurde, je öfter es umkristallisiert wurde. Schmidts Meinung darüber war, dass das Hämoglobin im Blute wirklich die kalalytische Kraft bedingt, und dass seine Eigenschaften durch Umkristallisieren geändert wurden.

Im Jahre 1888 schien die Frage durch eine Arbeit von Bergengrün[2]), einem Schüler Schmidts, entschieden zu sein. Bergengrün trennte die Stromata, die festen Bestandteile der Blutkörperchen, von den löslichen Bestandteilen, dem Hämoglobin u. s. w., indem er 1 Volumen Blut mit 9 Volumen gesättigtem kohlensaurem Wasser über Nacht bei 0° stehen liess, später zentrifugierte und filtrierte und die übrig gebliebenen Stromata durch Waschen von Hämoglobin befreite.

Er untersuchte die katalytischen Eigenschaften der Hämoglobin enthaltenden Lösung und der Stromata und fand, dass die Stromata starke, die Lösung dagegen nur sehr schwache katalytische Eigenschaften besass. Jedoch hat er keine genaue Messungsmethode benutzt, sondern nur die katalytische Kraft aus der Heftigkeit der Gasentwicklung geschätzt. Aus seinen Versuchen schloss er, dass der Katalysator seinen Sitz hauptsächlich in den entfärbten Körperchen habe, und dass das Hämoglobin mit den katalytischen Eigenschaften nichts zu tun habe. Bergengrün fand diese Eigenschaft auch in Hefezellen, Milzzellen u. s. w. und sprach die Meinung aus, dass die katalytische Kraft vom lebenden Protoplasma abhänge. In der Tat aber hat er in einigen seiner Versuche das Protoplasma getötet, ohne die katalytische Kraft zu vernichten. Dass die Vermutung von Bergengrün, dass das Protoplasma die Katalyse von H_2O_2 bedingt, unrichtig ist, wurde später u. a. von Gottstein[3]) bewiesen. Derselbe fand, dass viele Protoplasmagifte, z. B. Phenol und Äther, keinen merklichen Einfluss auf die Katalyse von H_2O_2 durch Blut, Hefezellen u. s. w. ausüben.

Das Blut verschiedener Tiere unterscheidet sich nach Bergengrün in seiner katalytischen Kraft. Rinderblut ist am wirksamsten;

[1]) Pflügers Archiv **6**, 413 (1872).

[2]) Inaug.-Dissert.: Über die Wechselwirkung zwischen H_2O_2 und verschiedenen Protoplasmaformen. Dorpat 1888. [3]) Virchows Ann. **133**, 295.

das Blut von Hunden ist in dieser Beziehung schwächer, als das von Pferden[1]).

W. Spitzer[2]) versuchte nach einer etwas kompliziertern Methode, den Sauerstoff-übertragenden Bestandteil des Blutes zu isolieren, und erhielt ein gelbbraunes Pulver, welches neben seiner übertragenden Eigenschaft die Fähigkeit der H_2O_2-Zersetzung besass und messbare Mengen von Sauerstoff gab. Da er während der Herstellung dieser Substanz den Niederschlag wiederholt mit Wasser wusch, um das Hämoglobin vollkommen zu entfernen, hat er wahrscheinlich den grössten Teil des H_2O_2-Katalysators verloren. Er spricht die Meinung aus, dass derselbe Körper, der H_2O_2 zersetzt, die Bläuung von Guajaktinktur bedingt.

Etwas später hat Raudnitz[3]) sich mit der H_2O_2-zersetzenden Fähigkeit des Blutes beschäftigt. Er fand, dass eine wässrige Lösung von Blut nach dem Filtrieren durch einen Berkefeldfilter ihre katalytische Kraft nicht verloren hat.

Vor kurzem haben sich Cotton[4]) und Ville und Moitessier[5]) mit dieser Frage beschäftigt.

Experimenteller Teil.

1. Vorläufige Versuche mit Blut und Hämoglobin.

Einige vorläufige Versuche wurden zuerst angestellt, um die schon erwähnten Resultate zu kontrollieren. Die Messungsmethode war die früher von Loew[6]), Jacobson[7]) u. a. benutzte, und zwar wurde so verfahren, dass die Reaktion in einem Erlenmeyerkolben vorgenommen wurde, welcher in Verbindung mit einer Bürette stand, in der das entwickelte Gas gemessen wurde.

Frisches defibriniertes Ochsenblut wurde in diesen und allen den andern Versuchen verwendet; das Hämoglobin wurde von Merck bezogen.

Frühere Beobachtungen in Bezug auf Blut wurden bestätigt: Bei dem Zusammenbringen von Blut und H_2O_2 findet eine lebhafte Gasentwicklung statt. Wenn man wenig Blut und verhältnismässig starkes H_2O_2 verwendet, findet man, dass sich die Lösung während der Reaktion allmählich entfärbt; schliesslich wird die Lösung völlig farblos, und die Katalyse hört vollkommen auf. Dieses Resultat stimmt mit den Beobachtungen von Schönbein, Bergengrün u. s. w. überein und wird dadurch erklärlich, dass zu gleicher Zeit mit der Katalyse eine Oxydation des Katalysators stattfindet.

[1]) Vergl. auch Cotton, Bull. Soc. Chem. **25**, 255 (1901).
[2]) Pflügers Archiv **67**, 615 (1897). [3]) Zeitschr. f. Biologie **42**, 92.
[4]) Loc. cit. [5]) Bull. Soc. Chem. [3] **27**, 1003 (1902). [6]) Loc. cit. [7]) Loc. cit.

Dann wurden ähnliche Versuche mit Hämoglobin ausgeführt. Es wurde gefunden, dass nach der Mischung des Hämoglobins und des H_2O_2 eine schwache Gasentwicklung stattfindet, welche nach der Entfärbung der Lösung vollkommen aufhört. Bekanntlich hat H_2O_2 die Eigenschaft, Oxyhämoglobin zu Methämoglobin u. s. w. zu oxydieren, und es scheint, dass während dieser Oxydation Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird.

In einem Versuche wurden 10 ccm einer 2%igen H_2O_2-Lösung mit 2 ccm einer 10%igen Hämoglobinlösung gemischt und nach einer Stunde wurden nur $1^1/_2$ ccm Sauerstoff in Freiheit gesetzt.

Eine entsprechende Menge von Blut würde in wenigen Minuten die Gesamtmenge Sauerstoff (etwa 66 ccm) in Freiheit setzen.

Später wurde eine viel genauere Methode (vergl. Kapitel 4) verwendet, die katalytische Zersetzung des H_2O_2 zu verfolgen, und zwar die Titration mit Kaliumpermanganat; um die Oxydation des Katalysators durch H_2O_2 zu vermeiden, wurde die Reaktion bei 0° vorgenommen. Nach dieser Methode wurde die katalytische Kraft des Hämoglobins untersucht; die Resultate mögen hier angegeben werden.

100 ccm einer Hämoglobinlösung (1 Teil Hämoglobin in 1000 Teilen Wasser) wurden bei 0° mit 100 ccm einer ungefähr $^1/_{100}$-molaren H_2O_2-Lösung vermischt, Proben von Zeit zu Zeit entnommen und mit einer $^1/_{500}$-molaren $KMnO_4$-Lösung titriert. Der $KMnO_4$-Titer wurde für die Reduktion des $KMnO_4$ durch das Hämoglobin korrigiert. Der Anfangstiter in ccm $KMnO_4$ war 32 ccm, nach zwei Stunden 31·8 ccm, nach zwölf Stunden 31 ccm. Ein Parallelversuch ohne Hämoglobin gab als Resultat: Anfangstiter 32 ccm, nach zwei Stunden 31·9 ccm, nach zwölf Stunden 31·6 ccm. 100 ccm einer Lösung von Blut (1 Volumen Blut in 1000 Volumen Wasser), in Bezug auf Hämoglobin etwa 1 Teil Hämoglobin in 7000 Teilen Wasser, würde in etwa 5 Minuten die ganze Menge H_2O_2 zersetzen.

Aus diesem Resultat sehen wir, dass Hämoglobin weniger als $^1/_{10000}$ der katalytischen Kraft einer äquivalenten Menge Blut hat, so dass das später zu beschreibende Enzym in Mercks Hämoglobin so gut wie gar nicht vorhanden ist.

2. Isolierung des H_2O_2-zersetzenden Enzyms.

Als erster Schritt in der Trennung des Hämoglobins von dem vermuteten Enzym wurden, nach Bergengrüns[1]) Verfahren, die Stromatabestandteile vom Hämoglobin getrennt, indem defibriniertes Blut mit

[1]) Loc cit.

dem zehnfachen Volum kohlensauren Wassers gemischt, über Nacht stehen gelassen, am andern Morgen zentrifugiert und filtriert wurde, um die Flüssigkeit von den festen Bestandteilen zu trennen. Die Stromata wurden zweimal mit Wasser gewaschen und stellten dann eine gelbliche gallertähnliche Masse dar.

Die katalytische Kraft der Stromata und der Hämoglobin-enthaltenden Lösung wurden dann verglichen, indem die Stromata mit so viel Wasser gemischt wurden, dass die Lösung von derselben Konzentration in Bezug auf Stromata war, als die ursprüngliche Wasser-Blutmischung. Die katalytische Kraft des Filtrats und der Stromata-enthaltenden Flüssigkeit wurden nach dem später zu beschreibenden Verfahren (vergl. Kapitel 4) bei 0° verglichen, und es stellte sich, im Gegensatz zu Bergengrüns Beobachtung heraus, dass die katalytische Substanz fast ausschliesslich in die Lösung übergegangen war. Die Hämoglobin-enthaltende Lösung des Katalysators ging durch ein Berkefeldfilter hindurch, ohne dass die katalytische Kraft merklich vermindert wurde.

Die quantitativen Messungen gaben die folgenden Resultate für ganz entsprechende Versuche.

	I.	II.	III.	IV.
Zusammensetzung der Mischung:	1 Teil Blut mit 10 Teilen kohlensauren Wassers	Wie I. aber ohne Stromata	Wie II. aber durch Berkefeldfilter filtriert	Nur Stromata, Blut zweimal gewaschen. Konzentration dieselbe wie I.
Katalytische Kraft	300	275	260	18

Es wurde später bewiesen, dass Kohlensäure auf die Reaktion keinen merklichen Einfluss ausübt. Aus diesen Resultaten geht klar hervor, dass der H_2O_2-zersetzende Bestandteil des Blutes fast vollständig in Wasser löslich ist. Es ist nicht leicht zu erklären, warum Bergengrün ein anderes Resultat gefunden hat, jedoch hat er keine quantitativen Versuche ausgeführt, und die Schätzung der katalytischen Kraft aus der Heftigkeit der Gasentwicklung ist unsicher.

Das Problem war nun, die katalytische Substanz vom Hämoglobin zu trennen. Es wurde zuerst, aber vergeblich, versucht, diese Trennung durch fraktionierte Fällung zu erzielen. Wie bekannt, wird Hämoglobin durch Chlornatrium, Magnesiumsulfat u. s. w. nicht gefällt, nur durch starke Lösungen von Ammoniumsulfat. Es wurde versucht, das Enzym durch gesättigte Chlornatriumlösung zu fällen, aber ohne Erfolg. Dann wurde versucht, das vermutete Enzym durch fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat vom Hämoglobin zu trennen, aber es stellte sich heraus, dass, wenn die Ammoniumsulfatlösung stark genug war, das Hämoglobin zu fällen, das Enzym mitgerissen wurde, während durch

schwächere Ammoniumsulfatlösungen das Enzym nicht gefällt werden konnte.

Das Ziel wurde schliesslich durch Verwendung von Alkohol erreicht, welcher die Eigenschaft hat, fast alle Enzyme zu fällen, ohne dass die meisten Enzyme dadurch wesentlich geschädigt werden, wenn der Alkohol schnell entfernt wird. Angestellte Versuche mit Alkohol und Hämoglobinlösungen zeigten, dass mit etwa 50 % Alkohol in der Lösung fast keine Fällung stattfindet; durch starken Alkohol wurde das Hämoglobin vollkommen gefällt.

Als Resultat der Versuche mit Blutlösungen stellte sich heraus, dass, sobald man bei gewöhnlicher Temperatur gleiche Volume von dem Filtrate (stromatafrei) und von 99 %igem Alkohol mischt, ein rotbrauner Niederschlag entsteht, der starke katalytische Eigenschaften besitzt, während nahezu das ganze Hämoglobin in der Lösung bleibt.

Die zur Herstellung der Enzymlösung ausgearbeitete Methode ist folgende: Gleiche Volume des Hämoglobin-enthaltenden Filtrates (1 Volumen Blut und 10 Volume kohlensaures Wasser) und 99 %igen Alkohols werden gemischt, die Mischung wird schnell zentrifugiert und die Alkohol-Hämoglobinlösung vom entstehenden Niederschlag abgegossen. Der rotbraune Niederschlag wird dann zwei- oder dreimal mit einem Alkohol-Wassergemisch gewaschen, um das Hämoglobin vollkommen zu entfernen, dann wird er zunächst mit Filtrierpapier und darauf im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, um den Alkohol vollkommen zu entfernen. Der getrocknete Niederschlag wird dann zu einem feinen Pulver zerrieben, mit Wasser gemischt und ein oder zwei Tage in der Eiskiste stehen gelassen, um das Enzym vollkommen zu extrahieren. Darauf wird die Lösung vier- bis fünfmal durch gehärtetes Filtrierpapier filtriert, bis sie vollständig klar ist. Das Filtrat stellt dann eine ganz klare, schwach gelbliche Lösung dar, welche spektroskopisch keine Hämoglobinstreifen zeigt, und starke katalytische Eigenschaften besitzt. Der oben erwähnte rotbraune Niederschlag bleibt ungelöst.

Wie man erwarten kann, ist es nicht möglich, auf diese Weise die ganze Menge des Enzyms zu gewinnen, jedoch kann man 30—40 % der Gesamtmenge in ganz hämoglobinfreier Lösung erhalten. Es hat sich herausgestellt, dass die zu verschiedenen Zeiten nach derselben Methode hergestellten Enzymlösungen annähernd dieselbe katalytische Kraft besitzen.

Es wurde gefunden, dass dieses Enzym in wässriger Lösung bei 0° sehr haltbar ist. Nach dreiwöchentlichem Aufbewahren hatte sich die katalytische Kraft einer Lösung kaum geändert.

Es möge hier erwähnt werden, dass das Enzym auf Eisen geprüft wurde, indem einige ccm zur Trockene eingedampft und verascht wurden. Der Rückstand wurde in etwas Wasser und Salzsäure gelöst und mit Rhodankalium versetzt, ohne dass eine Rotfärbung eingetreten wäre. Daher ist Eisen gar nicht oder nur in verschwindend kleinen Mengen vorhanden.

Auf den Vorschlag des Herrn Prof. Ostwald hin wurde dieses Enzym Hämase genannt.

3. Verhalten von Blut und Hämase gegen Guajaktinktur und gegen Indigo.

Wie schon gesagt, wird fast allgemein[1]) angenommen, dass die Eigenschaft des Blutes, H_2O_2 zu zersetzen, und die Eigenschaft, H_2O_2-enthaltende Guajaktinktur zu bläuen, von demselben Stoff herrühren.

Es ist von mir nach zwei Methoden bewiesen worden, dass dies, soweit Blut in Frage kommt, nicht der Fall ist, sondern dass diese Eigenschaften zwei verschiedenen Stoffen zuzuschreiben sind.

Der Versuch mit Guajaktinktur wird folgendermassen ausgeführt: Zu etwa 2 ccm einer schwachen (etwa 1 %igen) Lösung von Guajakharz in Alkohol setzt man 1—2 Tropfen 1 %iger H_2O_2-Lösung hinzu, dann einige Tropfen der zu untersuchenden Lösung. Mit den meisten „Enzymen" (Mischungen von Enzymen), Blut, PbO_2 u. s. w., entsteht sofort eine Blaufärbung.

Wässrige Lösungen von Blut und Hämase von derselben katalytischen Kraft gegen H_2O_2 wurden hergestellt und die Wirkung auf H_2O_2-enthaltende Guajaktinktur untersucht. Es wurde gefunden, dass, während die Blutlösung sofort eine intensive Blaufärbung verursachte, die Hämaselösung diese Eigenschaft nicht besass. Mit der Zeit fand höchstens eine schwachgrüne Färbung der Lösung statt.

Dann wurden Versuche bei höhern Temperaturen mit Blutlösung gemacht, um zu sehen, ob die zwei Eigenschaften durch Erhitzen sich trennen lassen. Eine Blutlösung (1 Volumen Blut in 200 Volumen Wasser) wurde in einen Thermostaten von 65° gebracht, von Zeit zu Zeit wurden Proben herausgenommen und das Verhalten gegen H_2O_2 und gegen Guajaktinktur untersucht.

In 20 Minuten war die Fähigkeit, H_2O_2 zu zersetzen, fast vernichtet (sie war auf weniger als $^1/_{200}$ des ursprünglichen Wertes gesunken), während die Fähigkeit, H_2O_2-enthaltende Guajaktinktur zu bläuen, nicht

[1]) v. Oppenheimer, Die Fermente, S. 45; vergl. aber Loew, loc. cit.

wesentlich vermindert war. Nach einstündigem Erhitzen bei 65° wurde die Fähigkeit, Guajaktinktur zu bläuen, um etwa ein Viertel vermindert. Auch nach halbstündigem Erhitzen bei 75° war diese Eigenschaft nicht vollkommen vernichtet. Schon bei 65° wurde das Hämoglobin gefällt, und es wurde beobachtet, dass, obwohl die Flüssigkeit mit suspendiertem Hämoglobin die Blaufärbung hervorrief, das klare Filtrat nicht mehr diese Eigenschaft besass. Es ist deshalb klar, dass entweder das Hämoglobin oder ein davon mitgerissener Stoff diese Eigenschaft besitzt, und dass sie nach dem Koagulieren des Hämoglobins nicht verloren geht.

Aus den oben mitgeteilten Resultaten geht klar hervor, dass die Eigenschaft des Blutes, H_2O_2 zu zersetzen, mit dessen Eigenschaft, H_2O_2-enthaltende Guajaktinktur zu bläuen, nichts zu tun hat. Da Guajaktinktur ohne H_2O_2 durch Blut nicht gebläut wird, sehen wir, dass H_2O_2 an den beiden Reaktionen teilnimmt. Dass der Guajaktinktur-bläuende Stoff nicht in Hämaselösung vorkommt, scheint dadurch bedingt zu sein, dass er in 50%iger alkoholischer Lösung nicht gefällt wird.

Ob die Eigenschaft der Guajakbläuung dem Hämoglobin selbst[1]) oder einem von dem Hämoglobin mitgerissenen Stoffe gehört, können wir vorläufig nicht sagen. Es ist am wahrscheinlichsten, dass sie einem andern Enzyme, das sehr beständig gegen Erhitzen ist, zukommt.

Die Wirkung von Hämase und von Blut auf Indigoschwefelsäure in Anwesenheit von H_2O_2 wurde auch untersucht, und es wurde gefunden, dass Hämoselösung keine Entfärbung der Lösung verursacht, während eine Blutlösung von derselben katalytischen Kraft gegen H_2O_2 die Lösung sofort entfärbte.

Auch nach der Zerstörung der H_2O_2-zersetzenden Kraft durch Erhitzen bleibt noch die Eigenschaft, Indigolösung zu entfärben, ungeschwächt.

Die Blaufärbung von H_2O_2-enthaltender Guajaktinktur und die Beschleunigung der Bleichreaktion zwischen H_2O_2 und Indigo werden deshalb wahrscheinlich von demselben Stoffe verursacht.

4. Chemische Dynamik der H_2O_2-Zersetzung durch Hämase. Messungsmethode und erste Resultate.

Die einzige Methode, welche von frühern Forschern (Jacobson, Loew, Raudnitz) zur Untersuchung der Katalyse von H_2O_2 durch Enzyme benutzt worden ist, besteht darin, dass der entwickelte Sauerstoff in passender Weise gemessen wird. Diese Methode hat den Übel-

[1]) Schaer, Zeitschr. f. Biologie **19**, 330 (1899).

stand, dass einerseits Übersättigung mit Sauerstoff eintritt, wenn das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss nicht geschüttelt wird, während anderseits beim Schütteln der Einfluss der Gefässwände einen unberechenbaren Faktor darstellt. Zuerst habe ich, wie schon erwähnt, einige vorläufige Versuche nach dieser Methode gemacht, aber später wurden viel befriedigendere Resultate erhalten, indem das H_2O_2 von Zeit zu Zeit mit verdünnter $KMnO_4$-Lösung titriert wurde. Wie bekannt, wird $KMnO_4$ durch organische Substanzen sehr leicht reduziert, und es ist offenbar eine Frage der Wirksamkeit der Enzyme und der Menge der damit vorkommenden organischen Substanzen, ob man diese Methode verwenden kann. In den Versuchen mit Blut war gefunden worden, dass im Falle von Mischungen, die bis 1 Volumen Blut in 6000 Volumen Wasser enthielten, und die etwa $^1/_{50}$-molar in Bezug auf ihren H_2O_2-Gehalt waren, das vom Blut verbrauchte $^1/_{500}$-molare Permanganat 0·1 bis 0·2 ccm auf 5 ccm Lösung betrug, und deshalb im Vergleich zu dem H_2O_2-Titer (20 ccm) vernachlässigt werden konnte. Was die Hämaselösung betrifft, so ist die Wirksamkeit so gross, im Vergleich zu der Menge der vorhandenen organischen Substanzen, dass in meinen Versuchen überhaupt kein merklicher Fehler durch Permanganatverbrauch vorliegt.

Deshalb war es möglich, mit starken Enzymkonzentrationen und sehr verdünnten H_2O_2-Lösungen zu arbeiten und Proben von je 100 ccm zu titrieren, ohne Fehler durch $KMnO_4$-Verbrauch, was mit Blutlösungen ganz unmöglich gewesen wäre.

Die ersten Messungen nach dieser Methode wurden mit Blutlösungen in einem Thermostaten bei 20° ausgeführt. Gleiche Volume Blutlösung (etwa 1 Volumen Blut in 3000 Volumen Wasser) und H_2O_2 (etwa $^1/_{30}$-molar) wurden bei der betreffenden Temperatur etwa eine Stunde lang vorgewärmt, darauf gemischt, und von Zeit zu Zeit wurden Proben herausgenommen und titriert. Die Resultate von zwei Parallelversuchen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

25 ccm Blutlösung (etwa 1 Vol. Blut in 3000 Vol. Wasser) mit 25 ccm $^1/_{30}$-mol. H_2O_2 gemischt und 5 ccm davon titriert. Versuchstemperatur 20°.

	I.		II. Parallelversuch zu I.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	20·50	—	0	20·50	—
5	12·50	0·0430	5	12·80	0·0409
10	7·62	0·0432	10	7·93	0·0418
15	5·05	0·0362	15	5·15	0·0370
25	2·30	0·0337	25	2·34	0·0342

Entsprechende Versuche mit einer andern Blutlösung wurden bei 10°, 30° und 40° ausgeführt; die Resultate werden in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2.

Blutlösung immer etwa 1 Vol. Blut in 5000 Vol. Wasser. H_2O_2 etwa $^1/_{80}$-mol. Messungsmethode wie oben.

Bei 10°.

I.			II. Parallelversuch zu I.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	21·60	—	0	21·60	—
5	13·03	0·0437	5	13·30	0·0422
10	8·00	0·0420	10	8·15	0·0425
15	5·02	0·0406	15	5·12	0·0404
25	2·03	0·0397	25	2·00	0·0408

Bei 30°.

III.			IV. Parallelversuch zu III.		
0	19·84	—	0	19·84	—
5	9·80	0·0612	5	10·53	0·0553
10	5·86	0·0446	10	6·17	0·0457
15	3·85	0·0365	15	4·33	0·0310
20	2·85	0·0261	20	3·20	0·0236
30	1·85	0·0187	30	2·10	0·0196

Die in den Tabellen 1 und 2 gegebenen „Konstanten" sind unter der Annahme berechnet, dass die Reaktion proportional der jeweiligen H_2O_2-Konzentration verläuft, d. h. dass die Zersetzungsgeschwindigkeit:

$$\frac{dC}{dt} = k_1 C_t$$

ist, wo C_t die Konzentration des H_2O_2 zur Zeit t ist. Durch Integration erhalten wir $k_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{C_1}{C_2}$ oder $4343\,k_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{C_1}{C_2}$ (1) wo C_1 und C_2 zwei aufeinanderfolgende Beobachtungen bedeuten, und $t_2 - t_1$ die inzwischen verflossene Zeit ist.

Alle in dieser Abhandlung gegebenen Tabellen sind nach der Formel (1) und nicht nach der gewöhnlichen Formel $k_1 = \frac{1}{t_1 - t_0} \ln \frac{C_0}{C_1}$, wo C_0 die Anfangskonzentration ist, berechnet. In der hier benutzten Rechnungsweise kommt ein Gang in den Konstanten viel klarer zum Ausdruck, obwohl die Methode den Nachteil hat, dass die Konstanten wegen des verhältnismässig grössern Einflusses von zufälligen Versuchsfehlern unregelmässiger sind[1]).

Aus der annähernden Konstanz der Zahlen in der dritten Spalte bei 10° folgt, dass die obige Annahme, nämlich, dass die Geschwindig-

[1]) Vergl. Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, S. 455.

keit in erster Annäherung der Konzentration des H_2O_2 proportional ist, ihre Berechtigung hat. Jedoch sehen wir, dass auch bei 10° die Konstanten während der Reaktion etwas abnehmen, und dass diese Abnahme bei 20° und noch mehr bei 30° sehr ausgesprochen ist. Wie schon erwähnt, ist sie, aller Wahrscheinlichkeit nach, auf die Oxydation des Enzyms durch das H_2O_2 zurückzuführen. Bei 10° ist diese Oxydation im Vergleich zur Katalyse klein, so dass die Konstanten während der Reaktion nicht sehr abnehmen; bei 20° und 30° ist die oxydierende Wirkung so gross, dass die Reaktion unter Umständen gar nicht zu Ende geht.

Um die Oxydation so weit wie möglich zu vermindern, empfiehlt es sich, mit verdünnten H_2O_2-Lösungen zu arbeiten und die Katalyse bei niedrigen Temperaturen auszuführen. Einige bei 0° angestellte Versuche zeigten, dass die Reaktion bei dieser Temperatur mit passender Geschwindigkeit vor sich geht, und dass man unter diesen Umständen die oxydierende Wirkung des H_2O_2 in sehr verdünnten Lösungen vernachlässigen kann.

Fast alle in dieser Abhandlung gegebenen Messungen wurden bei 0° ausgeführt.

Die Messungsmethode ist folgende: Die Reaktion wird in mit Glasstöpseln versehenen Erlenmeyerflaschen von 300, resp. 1000 ccm Inhalt ausgeführt; 100, resp. 400 ccm Enzymlösung von passender Konzentration werden in einer dieser Flaschen einige Stunden in schmelzendem Eise vorgekühlt, darauf 100, resp. 400 ccm vorgekühlte H_2O_2-Lösung hinzu gefügt, und die Temperatur sofort nach der Mischung gemessen, um sicher zu sein, dass sie wirklich 0° beträgt; die einzelnen Proben 25, resp. 100 ccm wurden von Zeit zu Zeit entnommen, in verdünnte Schwefelsäure gegossen, wodurch die Reaktion vollständig unterbrochen wird, und darauf mit $^1/_{500}$-molarer $KMnO_4$-Lösung titriert.

Parallelversuche wurden immer ausgeführt, und wie man aus den später gegebenen Tabellen ersieht, ist die Übereinstimmung im allgemeinen eine sehr befriedigende. Nur ganz selten kamen Abweichungen vor, und diese waren wahrscheinlich durch zufällige Verunreinigungen verursacht.

Wie aus vielen Versuchen hervorgeht, ist die freiwillige Zersetzung des H_2O_2 bei 0° in den hier verwendeten Konzentrationen so klein, dass sie gar nicht in Betracht kommt.

Das zu den Messungen und zur Bereitung der Enzymlösung verwendete Blut wurde ganz frisch vom Schlachthofe bezogen und in saubern Stöpselflaschen bei 0° aufbewahrt.

Das Wasserstoffsuperoxyd wurde von Merck bezogen; es war vollkommen rein und neutral.

5. Einfluss der H_2O_2-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Es ist von Spring[1]), Tammann[2]) u. a. beobachtet worden, dass die Geschwindigkeit der Zersetzung von H_2O_2 in Wasser und Sauerstoff vom katalytischen Einflusse der Gefässwände, von zufälligen Verunreinigungen, vom Lichte u. s. w. abhängt. Bei den Versuchen, die Reaktionsordnung dieser Zersetzung festzustellen, war es nötig, die Hämasekonzentration so gross zu wählen, dass diese störenden Einflüsse vernachlässigt werden konnten. Auch aus einem andern Grunde war es nötig, verhältnismässig grosse Katalysatormengen zu verwenden. Wie schon erwähnt, findet gleichzeitig mit der Katalyse des H_2O_2 eine Oxydation des Katalysators durch das H_2O_2 selbst statt, und deshalb muss man, um diese Störung so gut wie möglich zu vermeiden, mit verdünnten H_2O_2-Lösungen und starken Hämaselösungen arbeiten.

Besondere Versuche wurden angestellt, um zu ermitteln, unter welchen Bedingungen die Oxydation des Katalysators neben der Katalyse vernachlässigt werden konnte. Es stellte sich heraus, wie aus Tabelle 3 erhellt, dass die oxydierende Wirkung von Lösungen, die nicht stärker als $^1/_{80}$-molar waren, nicht in Betracht kommt.

Tabelle 3.

100 ccm Hämaselösung wurden mit 50 ccm $^1/_{27}$-mol. H_2O_2 gemischt, nach beendeter Reaktion noch 50 ccm H_2O_2 hinzugefügt. Proben von je 25 ccm wurden entnommen und titriert:

I. Ohne vorhergehende Wirkung von H_2O_2.			II. Parallelversuch zu I.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	46·4	—	0	46·4	—
$4^3/_4$	41·6	0·0100	5	40·9	0·0119
$15^1/_2$	32·3	0·0102	$15^1/_2$	30·3	0·0126
25	25·3	0·0112	25	23·0	0·0120
$40^1/_4$	17·0	0·0114	$45^5/_6$	12·1	0·0132
80	5·3	0·0127	66	6·9	0·0125
III. Zuerst mit H_2O_2 behandelt.			IV. Parallelversuch zu III.		
0	46·4	—	0	46·4	—
5	40·4	0·0125	$5^1/_2$	39·6	0·0125
$15^1/_2$	29·7	0·0128	15	30·5	0·0121
$24^3/_4$	22·9	0·0122	$24^3/_4$	23·8	0·0110
$40^1/_2$	14·6	0·0126	40	15·8	0·0117
$85^1/_2$	4·5	0·0114	$55^1/_2$	13·4	0·0118

Die in Tabelle 3 gegebenen Konstanten sind auch von Punkt zu Punkt nach der in dem frühern Kapitel beschriebenen Methode berechnet.

[1]) Bull. de l'Acad. Belg. (3) **30**, 32 (1895).

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 441 (1889).

Es ist aus Tabelle 3 ersichtlich, dass keine nachweisbare Oxydation des Enzyms in $^1/_{80}$-molarem H_2O_2 stattfindet. Die Hämase in Versuchen III und IV, die schon $^1/_{80}$-molares H_2O_2 zersetzt hat, zeigt sich ebenso aktiv, wie die Hämase in I und II, die noch keine Katalyse ausgeführt hat.

Ganz ähnliche Versuche wurden mit $^1/_{24}$-molarem H_2O_2 ausgeführt, und es wurde gefunden, dass bei dieser Konzentration eine merkliche Oxydation stattfindet. Die Konstante für die Hämase, die vorher kein H_2O_2 zersetzt hat, war ungefähr 0·060, für die Hämase, die schon $^1/_{24}$-molares H_2O_2 zersetzt hat, etwa 0·046. Wegen des schon erwähnten Ganges der Konstanten während der Reaktion ist es nicht möglich, den Verlauf der Oxydation durch die Abnahme der Konstanten zu verfolgen.

Dass die Oxydation des Enzyms in verdünnter H_2O_2-Lösung nur sehr langsam vor sich geht, wurde auf andere Weise bewiesen. Eine sehr schwache Hämaselösung wurde mit $^1/_{80}$-molarem H_2O_2 gemischt, und es ergab sich, dass nach 30 Stunden die Hämase ihre katalytische Kraft noch nicht vollkommen verloren hatte.

Aus den in Tabelle 3 gegebenen Resultaten sehen wir, dass die Reaktion in erster Annäherung proportional der Konzentration des H_2O_2 verläuft. Um den Einfluss des H_2O_2 auf die Geschwindigkeit etwas genauer zu bestimmen, wurden Versuche nach der van't Hoffschen Methode[1]) mit verschiedenen Anfangskonzentrationen des H_2O_2 ausgeführt. Die Resultate sind in den Tabellen 4 und 5 angegeben.

Tabelle 4(a).

H_2O_2-Konzentration in der Mischung von etwa $^1/_{100}$- bis $^1/_{460}$-molar.

100 ccm Katalysatorlösung mit 100 ccm H_2O_2-Lösung vermischt, wovon 25 ccm titriert wurden.

Bei 0°.

I. Starke H_2O_2-Lösung ($^1/_{126}$-molar).			II. Parallelversuch zu I.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1
0	39·7	—	0	39·7	—
5	32·8	0·0166	5	32·2	0·0175
10	27·1	0·0166	10	26·7	0·0163
20	18·4	0·0168	20	17·8	0·0176
30	12·2	0·0178	30	11·6	0·0185
50	5·5	0·0173	50	4·8	0·0191
70	2·4	0·0180			
III. Schwache H_2O_2-Lösung ($^1/_{460}$-molar).			IV. Parallelversuch zu III.		
0	11·0	—	0	11·0	—
$5^1/_4$	8·7	0·0194	5	8·8	0·0194

[1]) van't Hoff, Vorlesungen I, 193.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1
10	7·4	0·0172	10	7·2	0·0190
20	4·8	0·0180	20	4·5	0·0194
30	3·0	0·0188	30	2·9	0·0193
50	1·3	0·0185	50	1·2	0·0192

Tabelle 4(b).

I. Starke H_2O_2-Lösung ($^1/_{100}$-molar).			II. Parallelversuch zu I.		
0	46·1	—	0	46·1	—
5	37·1	0·0190	$5^1/_6$	36·5	0·0190
10	29·8	0·0192	$10^1/_6$	29·2	0·0193
20	19·6	0·0190	$20^1/_6$	19·3	0·0190
30	12·3	0·0193	$30^1/_6$	12·4	0·0190
50	5·0	0·0194	50	5·0	0·0192
III. Schwache H_2O_2-Lösung $^1/_{440}$-molar).			IV. Parallelversuch zu III.		
0	11·5	—	0	11·5	—
5	8·8	0·0232	5	8·8	0·0227
$10^1/_6$	6·8	0·0228	10	6·9	0·0222
20	4·0	0·0229	20	4·3	0·0217
$30^1/_6$	2·3	0·0231	30	2·5	0·0221

Tabelle 5.

H_2O_2-Konzentration in der Mischung $^m/_{200}$ bis $^m/_{1100}$.
400 ccm Hämaselösung mit 400 ccm H_2O_2-Lösung und 100 ccm titriert.

I. Starke H_2O_2-Lösung ($^m/_{200}$).			II. Parallelversuch zu I.		
0	69·9	—	0	69·9	—
$5^1/_2$	60·1	0·0119	$6^1/_6$	58·3	0·0128
11	51·7	0·0119	$15^1/_6$	44·4	0·0124
$23^1/_3$	36·2	0·0126	$25^1/_2$	33·0	0·0129
$35^1/_3$	26·4	0·0114	45	19·2	0·0121
$66^2/_3$	12·2	0·0108	$75^2/_3$	8·3	0·0120
III. Schwache H_2O_2-Lösung ($^m/_{1100}$).			IV. Parallelversuch zu III.		
0	18·3	—	0	18·3	—
$5^1/_2$	15·6	0·0126	5	15·9	0·0122
$12^1/_6$	12·8	0·0126	15	12·1	0·0118
$24^1/_4$	9·4	0·0119	$25^1/_6$	9·1	0·0123
$36^1/_6$	6·7	0·0120	$45^1/_6$	5·4	0·0116

Aus den in Tabelle 4 und 5 angegebenen Messungen ist ersichtlich, dass die Reaktion in erster Annäherung proportional der Konzentration des H_2O_2 verläuft, und in den Lösungen, wo die Konzentrationen von $^m/_{300}$ bis $^m/_{1000}$ variiert wurde, scheint eine strenge Proportionalität zu herrschen. Bei stärkern H_2O_2-Lösungen besteht, im Gegenteil, diese strenge Proportionalität nicht mehr; die Reaktion verläuft relativ etwas schneller in den verdünntern H_2O_2-Lösungen, obwohl der Unterschied

ein sehr kleiner ist. Die folgende Zusammenfassung der Resultate lässt dies deutlich hervortreten.

Konzentration des H_2O_2	Konstante
$^1/_{290}$-molar	0·0120
$^1/_{1100}$- „	0·0122
$^1/_{126}$- „	0·175
$^1/_{460}$- „	0·188
$^1/_{100}$- „	0·192
$^1/_{440}$- „	0·225

In dieser Zusammenfassung sind nur die zwei zusammenstehenden Konstanten miteinander vergleichbar.

In allen meinen Versuchen mit den grossen Konzentrationen ($^1/_{100}$- bis $^1/_{460}$-molar) habe ich immer eine Abweichung nach der oben erwähnten Richtung gefunden; der Unterschied ist aber so klein, dass man nicht sehr viel Gewicht darauf zu legen braucht. Leider kann man viel stärkere Lösungen von H_2O_2 wegen dessen oxydierender Wirkung auf das Enzym nicht verwenden.

Eine andere Tatsache, die vielleicht in Zusammenhang mit den oben gegebenen Resultaten steht, geht aus den Messungen in Tabelle 3 hervor, dass nämlich die Konstanten in der Reaktion mit $^1/_{120}$-molarem H_2O_2 während der Reaktion etwas steigen. Wenn die Konzentration des H_2O_2 zu Anfang der Reaktion $^1/_{200}$-molar oder noch grösser war, wurde diese Beobachtung fast immer gemacht. Jedoch beträgt die Zunahme fast nie mehr als 10—15%.

Es ist interessant, obige Resultate mit den Resultaten, welche Bredig[1]) und seine Schüler mit kolloidalem Platin fanden, zu vergleichen. Nach ihren Messungen mit konstanter Platinmenge und verschiedenen Anfangskonzentrationen des H_2O_2 bekommt man zwar dieselbe Konstante, jedoch wurden die Konzentrationen nur im Verhältnis 1 : 2 genommen. In vielen ihrer Messungen zeigte die Konstante während der Reaktion eine ganz ausgesprochene Zunahme, und dies tritt in den spätern Messungen von Ikeda besonders stark hervor (etwa 30—40% Zunahme während der Reaktion).

Alle diese Tatsachen werden im Kapitel 7 weiter besprochen.

6. Einfluss der Enzymkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Um den Einfluss der Enzymkonzentration zu bestimmen, wurden Messungen mit konstanter H_2O_2-Konzentration und verschiedenen Enzymkonzentrationen vorgenommen. Messungsreihen wurden mit $^1/_{200}$-molarem

[1]) Loc. cit.

und mit $^1/_{460}$-molarem H_2O_2 ausgeführt, und, um die Allgemeinheit der Resultate zu beweisen, wurden zu den Messungen drei verschiedene Enzympräparate verwendet. Wegen der schon erwähnten Haltbarkeit des Enzyms war es möglich, vergleichbare Resultate an aufeinanderfolgenden Tagen zu bekommen, um jedoch strenge Vergleichbarkeit zu erzielen, wurden nur die an demselben Tage erhaltenen Resultate miteinander verglichen.

Einige Resultate sind in den Tabellen 6 und 7 angegeben.

Tabelle 6.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1
Wasserstoffsuperoxydkonzentration immer $^1/_{474}$-molar (in der Mischung). Bei 0°. 400 ccm Hämaselösung mit 400 ccm H_2O_2-Lösung gemischt und 100 ccm titriert.					
I. 1 Vol. Enzymlösung in 320 Vol. Mischung.			II. Parallelversuch zu I.		
0	42·2	—	0	42·2	—
10	40·5	0·0017	—	—	—
20	38·4	0·0023	$20^1/_2$	37·9	0·0023
$40^1/_2$	34·4	0·0023	41	33·7	0·0025
$85^1/_2$	26·0	0·0027	$71^2/_3$	27·9	0·0027
116	21·2	0·0028	$100^1/_2$	23·0	0·0028
160	16·0	0·0028	130	18·8	0·0028
$194^1/_2$	12·5	0·0029	$172^1/_2$	14·3	0·0029
III. 1 Vol. Enzymlösung in 160 Vol. Mischung.			IV. Parallelversuch zu III.		
0	42·2	—	0	42·2	—
11	37·0	0·0052	$10^1/_2$	37·6	0·0049
22	31·8	0·0057	$21^1/_2$	32·3	0·0057
$40^2/_3$	24·9	0·0057	44	24·5	0·0055
$69^1/_2$	17·3	0·0058	$67^1/_2$	17·9	0·0058
$96^2/_3$	11·7	0·0060	$88^1/_6$	13·7	0·0056
$121^1/_2$	8·2	0·0060			
V. 1 Vol. Enzymlösung in 120 Vol. Mischung.			VI. Parallelversuch zu V.		
0	43·7	—	0	43·7	—
$6^1/_6$	40·8	0·0049	5	41·2	0·0052
$15^1/_6$	36·3	0·0056	$15^1/_2$	35·8	0·0059
25	31·0	0·0068	$25^1/_6$	31·1	0·0063
$40^1/_6$	24·4	0·0068	$40^1/_4$	24·5	0·0069
65	16·1	0·0072	65	15·4	0·0072
107	7·8	0·0075	103	8·0	0·0077
			131	4·8	0·0077

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1
VII. 1 Vol. Enzymlösung in 40 Vol. Mischung.			VIII. Parallelversuch zu VII.		
0	43·7	—	0	43·7	—
5 1/3	33·7	0·0214	5 1/3	32·9	0·0233
10 1/2	25·7	0·0226	10 1/6	25·3	0·0242
15	20·3	0·0218	15 1/6	19·5	0·0226
26 1/3	12·3	0·0218	25 1/3	11·1	0·0237
37 1/3	6·3	0·0236	35 1/6	6·8	0·0220

Tabelle 7 (a).

H_2O_2 immer $^n/_{110}$ (in der Mischung).

I. 1 Vol. Enzymlösung in 90 Vol. Mischung.			II. 1 Vol. Enzymlösung in 30 Vol. Mischung.		
0	22·0	—	0	22·0	—
5 1/3	19·7	0·0094	5 1/3	13·9	0·0356
10 1/6	17·8	0·0094	13 1/3	7·1	0·0372
20	14·4	0·0098	22	3·4	0·0364
30	11·5	0·0098	30	1·9	0·0356
50 1/2	6·9	0·0108			
85	2·8	0·0113			

Tabelle 7 (b).

I. 1 Vol. Enzymlösung in 90 Vol. Mischung.			II. Parallelversuch zu I.		
0	22·6	—	0	22·6	—
5	20·3	0·0096	5	20·3	0·0096
10	18·2	0·0095	10	18·2	0·0097
20	14·6	0·0096	20	14·6	0·0097
30	11·6	0·0100	30	11·4	0·0105
50	7·0	0·0109	50	6·9	0·0110
III. 1 Vol. Enzymlösung in 30 Vol. Mischung.			IV. Parallelversuch zu III.		
0	22·7	—	0	22·7	—
5	15·0	0·0357	5 1/3	14·4	0·0388
10	10·3	0·0351	10	9·5	0·0381
20	5·2	0·0321	20	3·9	0·0383
30	2·1	0·0345	30	1·6	0·0385

In Tabelle 6 sehen wir ganz deutlich den Gang in den Konstanten, besonders wenn die Enzymkonzentration im Verhältnis zur H_2O_2-Konzentration sehr klein ist. Um vergleichbare Zahlen für den Einfluss des Katalysators zu bekommen, scheint es am zweckmässigsten, Konstanten aus entsprechenden Stufen der Reaktion auszuwählen. Aus Tabelle 6 z. B. wählen wir die Werte der Konstante, während die H_2O_2-Konzentration von 25 ccm auf 12 ccm sinkt. Mit $^1/_{474}$-molarem H_2O_2 erhalten wir für

Konzentrationen im Verhältnisse	3	: 6	: 8	: 24
die Konstanten	0·0028	0·0058	0·0072	0·0230
also $\frac{\text{Geschwindigkeit}}{\text{Enzymkonzentration}}$	9·33	9·66	9·00	9·6

Daraus folgt, dass innerhalb der Versuchsfehler die Reaktionsgeschwindigkeit in sehr verdünnter ($^1/_{450}$-molarer) H_2O_2-Lösung proportional der Enzymkonzentration ist.

Mit stärkern Lösungen von H_2O_2 ist das Resultat anders, wie aus Tabelle 7 hervorgeht. Während die Konstante in den schwachen Hämaselösungen etwa 0·0100 beträgt, ist sie bei Gegenwart der dreifachen Katalysatormenge etwa 0·0360, so dass, wie in Kapitel 5, die Reaktion in den verhältnismässig schwächern H_2O_2-Lösungen schneller vor sich geht.

7. Diskussion der in Kapitel 5 und 6 mitgeteilten Resultate.

Aus den in Kapitel 5 und 6 mitgeteilten Resultaten geht hervor, dass in schwachen Lösungen von H_2O_2 (bis etwa $^1/_{300}$-molar) die Katalyse des H_2O_2 durch Hämase dem Massenwirkungsgesetz gehorcht; die Gleichung lautet einfach:

$$-\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = k\,C_{H_2O_2}\,C_{\text{Hämase}}.$$

Die Gültigkeit dieser Formel wurde dadurch bewiesen, dass bei konstanter H_2O_2-Konzentration die Reaktion proportional der Hämasekonzentration und bei konstanter Hämasekonzentration die Reaktion proportional der H_2O_2-Konzentration vor sich geht. Jedoch ersieht man aus den in Tabelle 6 gegebenen Zahlen, dass eine strenge Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und H_2O_2-Konzentration während der Reaktion nicht besteht. In den ersten vier Versuchen, wo die Hämasekonzentration im Verhältnis zur H_2O_2-Konzentration klein ist, ist ein Gang in den Konstanten unzweifelhaft wahrzunehmen. In stärkern H_2O_2-Lösungen gilt die oben gegebene Gleichung nicht mehr genau. Bei konstanter H_2O_2-Konzentration nimmt die Geschwindigkeit schneller als die Enzymmenge zu, bei konstanter Enzymmenge dagegen langsamer als die H_2O_2-Konzentration. Eine allmähliche Zunahme der Konstante während der Reaktion ist auch bei diesen Konzentrationen wahrzunehmen. Alle diese Abweichungen werden zusammengefasst, indem man sagt, dass die Reaktion in den verhältnismässig schwächern H_2O_2-Lösungen schneller vor sich geht.

Es ist interessant, obige Resultate mit denen, die Bredig[1]) und seine Schüler für die Katalyse von H_2O_2 durch kolloidales Platin erhalten haben, zu vergleichen. Diese fanden:

[1]) Loc. cit.

1. dass bei Anfangskonzentrationen des H_2O_2, die im Verhältnisse 2 : 1 standen, dieselbe Konstante erhalten wurde;

2. dass die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend schneller als die Platinmenge zunimmt;

3. dass die Konstanten während der Reaktion einen Gang zeigen.

Die unter 2. und 3. erwähnten Abweichungen stimmen mit den von mir in der Enzymkatalyse gefundenen Resultaten überein, in 1. ist die Sache etwas unsicher, weil bei Bredig die Änderung der Anfangskonzentration nicht gross war, und bei mir die Abweichung von einfacher Proportionalität sehr klein ist.

Um den Einfluss der Platinkonzentration auf die Geschwindigkeit auszudrücken, stellten Bredig und Müller von Berneck die empirische Formel auf:

$$\frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^n,$$

wo n mit dem Platinpräparat zwischen 1·4 und 1·7 schwankt. Dass diese Formel innerhalb ziemlich weiter Grenzen den Tatsachen entspricht, wurde später von Ikeda bewiesen.

Um den in 3. erwähnten Gang der Konstante zu erläutern, möge eine von Ikeda gemachte Beobachtung dienen. Um den Gang deutlicher zu machen, sind die Konstanten nach der schon erwähnten Methode „von Punkt zu Punkt" berechnet.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	11·80	—
3·90	8·30	0·0393
7·90	5·70	0·0408
11·96	3·70	0·0462
16·55	2·04	0·0562

Wie man sieht, steigen die Konstanten während der Reaktion ungefähr um 50 %. Die von diesen Forschern vertretene Erklärung ist die, dass, nach Haber[1]), sich die Reaktion in zwei Stufen vollzieht und zwar:

$$x\,Pt + y\,H_2O_2 = Pt_x\,O_y + y\,H_2O,$$

und:

$$Pt\,x\,O_y + y\,H_2O_2 = x\,Pt + y\,O_2 + y\,H_2O,$$

und dass die Konzentration des $Pt_x\,O_y$ während der Reaktion zunimmt.

Bredig und Ikeda[2]) suchten diese Annahme zu unterstützen, indem Platin mit H_2O_2 vorbehandelt wurde. Nach Ablauf der Reaktion wurde neues H_2O_2 hinzugefügt und die Reaktion gemessen. Es stellte sich heraus, dass das mit H_2O_2 vorbehandelte Platin denselben Gang der Konstanten zeigte, wie das nicht vorbehandelte, so dass die Ver-

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 515 (1900).

[2]) Loc. cit.

mutung dadurch keine Bestätigung gefunden hat. Jedoch entspricht diese Annahme den zur Zeit beobachteten Tatsachen am besten. Es ist von verschiedenen Forschern[1]) bewiesen worden, dass Platin eine stärkere katalytische Wirkung auf H_2O_2 ausübt, wenn es mit Sauerstoff gesättigt ist.

Über die merkwürdige Tatsache, dass die Geschwindigkeit viel schneller als die Platinkonzentration zunimmt, spricht Bredig keine Meinung aus. Bisher sind Fälle, wo die Reaktionsgeschwindigkeit schneller als die Enzymmenge zunimmt, fast gar nicht bekannt. Deshalb ist man geneigt, dieses Verhalten auf das H_2O_2 zurückzuführen.

Eine mögliche Erklärung für die in den stärkern Lösungen beobachteten Abweichungen der Hämasekatalyse von den einfachen Gesetzen ist die, dass jene Abweichungen durch Oxydation des Enzyms durch das H_2O_2 bedingt sind. Wegen der schon erwähnten Zunahme der Konstanten während einer Reaktion ist es nicht leicht, die Grösse der Oxydation des Enzyms zu bestimmen. Jedoch ersehen wir aus der Tabelle 3, dass die Oxydation des Enzyms in $^1/_{80}$-molarer Lösung nicht merklich ist, so dass eine Erklärung der Resultate durch Oxydation ausgeschlossen zu sein scheint.

Eine andere Annahme scheint die oben erwähnten Resultate gut zusammenzufassen, und zwar die, dass das H_2O_2 selbst eine verzögernde Wirkung auf die Reaktion ausübt.

Diese Annahme ermöglicht es uns, die Sache mathematisch zu formulieren, indem wir annehmen, dass die Zersetzung proportional der Konzentration des H_2O_2 vor sich geht, dass sie durch das Enzym beschleunigt und durch das H_2O_2 selbst proportional verlangsamt wird.

Die Gleichung wird dann lauten:

$$-\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = kC_{H_2O_2}(C_{\text{Enzym}} - k_1 C_{H_2O_2}). \qquad (1)$$

Diese Gleichung fasst die drei in der Enzymkatalyse beobachteten Tatsachen zusammen: 1. den Gang der Konstante während der Reaktion; 2. die Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit schneller als die Katalysatorkonzentration zunimmt; 3. dass die Reaktion in den schwächern H_2O_2-Lösungen relativ etwas schneller verläuft. Auch sieht man, dass, wenn die H_2O_2-Konzentration im Verhältnisse zur Hämasekonzentration klein ist, der Verlauf der Reaktion nach dieser Gleichung dem Massenwirkungsgesetz entspricht.

[1]) Z. B. Euler, Öfvers. of Svensk. Vetensk. Akad. Förhandl. 1900, 267. — Bornemann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 1 (1903).

Um den Einfluss der Katalysatorkonzentration aus dieser Gleichung zu bestimmen, können wir entsprechende Konzentrationen des H_2O_2 aus Reaktionen mit verschiedenen Enzymmengen auswählen, und für einen Teil der Zersetzung sind wir berechtigt, die Konzentration des H_2O_2 auf der linken Seite der Gleichung (1) als konstant anzunehmen. Unsere Gleichung lautet dann:

$$\frac{dx}{dt} = k C_{\text{Enzym}} - k_1, \tag{1a}$$

und es ist klar, dass nach dieser Gleichung die Reaktionsgeschwindigkeit schneller als die Enzymkonzentration zunimmt.

In meinen Messungen sind die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz zu klein, um diese Gleichung quantitativ zu beweisen. Deshalb habe ich sie auf Ikedas[1]) Messungen des Einflusses der Platinkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit angewendet. Die Resultate sind in Tabelle 6 angegeben, und wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen beobachteten und aus der obigen Gleichung berechneten Zahlen keine sehr befriedigende, während die nach der Formel $\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^n$ berechneten Zahlen mit den beobachteten sehr gut übereinstimmen.

Tabelle 8.

Katalysator-konzentration	beobachtete (Ikeda	Konstante berechnete $\left[\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^{1{\cdot}58}\right]$	berechnete (Formel (1a))	berechnete (Luther)
24	0·072	(0·074)	(0·074)	(0·072)
16	0·040	0·039	0·046	0·044
12	0·024	0·024	0·033	0·030
6	0·0084	0·0082	0·013	0·011
4	0·0046	0·0043	0·0061	0·0054
2	0·0027	0·0027	(0·0027)	(0·0027)

Nach der Formel $\frac{dx}{dt} = k C_{\text{Katal.}} - k_1$ sollte die Kurve, die das Verhältnis zwischen Katalysatorkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit darstellt, geradlinig sein, nach der Bredigschen Formel dagegen sollte sie logarithmisch verlaufen, was mit den Messungen Ikedas übereinstimmt. Jedoch stellt sich wegen der schon erwähnten ausgesprochenen Zunahme der Konstante während der Reaktion eine gewisse Unsicherheit in den beobachteten Zahlen ein. Nur wenn die Konstanten aus entsprechenden Stadien der Reaktion ausgewählt werden (vergl.

[1]) Loc. cit.

Seite 285), behält die Formel ihre Gültigkeit. Die Versuchsdaten werden von Ikeda nicht angegeben, so dass es nicht möglich ist, die entsprechenden Konstanten auszuwählen. Jedoch scheint der Unterschied zwischen beobachteten und nach der Formel (1a) berechneten Zahlen zu gross, um in dieser Weise erklärt zu werden. Übrigens können wir für die Formel $\frac{dx}{dt} = kC_{H_2O_2}(C_{\text{Enzym}} - k_1 C_{H_2O_2})$ nur begrenzte Gültigkeit verlangen, weil es klar ist, dass sie, wenn die Katalysatorkonzentration Null wird, zu einer Unmöglichkeit führt.

Es ist nicht möglich, nach der schon erwähnten Methode von Henri[1]) den Verlauf einer solchen Reaktion in einfacher Weise darzustellen. Wenn wir die Annahme machen, dass sich ein Gleichgewicht nach dem Massenwirkungsgesetz zwischen äquivalenten Mengen von der Form $C_{\text{Freies Enzym}} C_{H_2O_2} = k C_{\text{geb. Enzym}}$ einstellt, spricht die daraus entwickelte Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit immer die Notwendigkeit aus, dass die Geschwindigkeit langsamer als die Katalysatorkonzentration zunehmen muss, was hier nicht der Fall ist.

Von dem Gedanken ausgehend, dass eine aus Enzym und H_2O_2 entstehende Verbindung in zwei oder mehrere Moleküle gespalten werden kann, hat Dr. Luther folgende Gleichung entwickelt, welche bei Abwesenheit von Enzym zu keiner Unmöglichkeit führt.

Wir setzen: $$-\frac{d_{H_2O_2}}{dt} = k(E - r)H_2O_2,$$

wo r die Konzentration der Verbindung, $E - r = F$ die des freien Enzyms ist.

Im Falle des Gleichgewichts ist $k_1(F \times H_2O_2{}^m) = V^n$.

Wenn wir den einfachen Fall betrachten, wenn $m = n$ ist, dann haben wir: $$V = \sqrt[n]{F} \times H_2O_2.$$

Ist k_1 klein, so ist angenähert $F = E$, und wir bekommen die Gleichung: $$\frac{dx}{dt} = k[E - \sqrt[n]{E}(H_2O_2)]H_2O_2.$$

Wenn wir die H_2O_2-Konzentration als konstant annehmen und $n = 2$ setzen, finden wir bei der Anwendung der entstehenden Formel $\frac{dx}{dt} = k[E - k_1\sqrt{E}]$ auf Ikedas Zahlen eine etwas bessere Übereinstimmung mit den beobachteten Zahlen, als mit Formel (1a), wie aus Tabelle 8 ersichtlich ist. Für $n = 3$ ist die Übereinstimmung mit den beobachteten Zahlen nicht so gut.

Bei Verwendung der allgemeinen Form der Lutherschen Formel:

[1]) Compt. rend. **135**, 916 (1902).

$$\frac{dx}{dt} = k\left[E - k_1 E^{\frac{1}{m}} H_2O_2^{\frac{m}{n}}\right] H_2O_2.$$

und erfolgender Einführung einer andern Konstante, könnten wir vielleicht eine bessere Übereinstimmung mit den beobachteten Zahlen erzielen, aber wegen der schon erwähnten Unsicherheit der letztern empfiehlt es sich nicht, die Frage hier weiter zu erörtern.

Weil die in der Enzymkatalyse gefundenen Abweichungen von den einfachen Gesetzen nach derselben Richtung wie die für die Platinkatalyse gefundenen liegen, haben wir in diesem Kapitel die zwei Reaktionen zusammen betrachtet. Jedoch kann es ganz gut der Fall sein, dass die beiden Reaktionen nicht demselben Gesetze gehorchen.

8. Temperaturkoeffizient der Reaktion.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Reaktion zu ermitteln, wurden Parallelversuche bei 0° und 10° ausgeführt. Die Enzymlösungen wurden drei Stunden lang bei den betreffenden Temperaturen erhalten, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, dann mit dem vorgekühlten H_2O_2 gemischt und die Geschwindigkeit nach der schon erwähnten Methode gemessen. Wie bekannt, ändert sich eine Enzymlösung allmählich mit der Zeit, aber aus den im nächsten Kapitel mitgeteilten Resultaten ist ersichtlich, dass die Änderung von Hämase bei 10° so langsam vor sich geht, dass sie hier vernachlässigt werden kann. Um die Oxydation des Enzyms zu vermindern, wurde $^1/_{200}$-molares H_2O_2 benutzt, und aus den Konstanten bei 10° ist ersichtlich, dass die dadurch hervorgerufene Störung nicht sehr gross war.

Es wurden mit zwei verschiedenen Enzympräparaten Versuche ausgeführt und übereinstimmende Resultate erhalten. Als Beispiel mögen die folgenden Beobachtungen gegeben werden.

Tabelle 9.

H_2O_2-Lösung immer $^1/_{200}$-molar (in der Mischung).

100 ccm Hämaselösung mit 100 ccm H_2O_2-Lösung gemischt und 25 ccm davon titriert.

Bei 0°.

I.			II. Parallelversuch zu I.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	28·5	—	0	28·5	—
$4^3/_4$	25·3	0·0110	$5^1/_6$	24·7	0·0120
15	19·5	0·0114	$15^1/_4$	18·7	0·0121
25	14·9	0·0115	$25^1/_2$	13·8	0·0126
40	9·7	0·0124	$42^1/_2$	8·3	0·0130
80	2·8	0·0134			

Bei 10°.

III.			IV. Parallelversuch zu III.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	28·5	—	0	28·5	—
$4^3/_4$	23·9	0·0163	4	24·6	0·0160
15	16·0	0·0174	$14^3/_4$	16·4	0·0176
$25^1/_6$	10·5	0·0180	24	10·9	0·0177
40	5·9	0·0170	39	5·4	0·0179

Aus dieser Tabelle können wir schliessen, dass die Konstanten für entsprechende Stadien der Reaktionen bei 0° und 10° etwa 0·0120 und 0·0180 betragen. In einer andern Versuchsreihe wurden 0·0192 und 0·0294 gefunden, so dass der Geschwindigkeitsquotient für 10° 1·50 beträgt. Ähnliche Versuche wurden mit Blutlösungen und $^1/_{50}$-molarem H_2O_2 ausgeführt; in diesem Falle war das Verhältnis 1·42, jedoch fand Oxydation des Enzyms bei 10° statt.

Der oben gegebene Wert des Geschwindigkeitsquotienten für 10° ist im Verhältnis zu dem für die meisten andern Reaktionen gefundenen sehr klein. In der von van't Hoff[1]) angegebenen Tabelle ist der kleinste Wert des Quotienten für eine nasse Reaktion 1·89 und der Mittelwert etwa 2·5. Jedoch gibt es einige, insbesondere durch das Licht beschleunigte Reaktionen, welche einen sehr kleinen Geschwindigkeitsquotienten zeigen[2]). Der Geschwindigkeitsquotient für die Platinkatalyse[3]) ist auch besonders klein, etwa 1·7.

Bis jetzt ist der Geschwindigkeitsquotient für Enzymreaktionen nicht oft gemessen worden. Der bestbekannte Fall ist der von Tammann[4]) gemessene Geschwindigkeitsquotient zwischen 60° und 75° für die Hydrolyse des Salicins durch Emulsin, der für ein Intervall von 10° den Wert 7·14 hat. Es würde viel zweckmässiger sein, das Geschwindigkeitsverhältnis für Enzymreaktionen bei niedrigern Temperaturen zu bestimmen, weil bei 60° und 70° die Resultate wegen der bei den meisten Enzymen bei diesen Temperaturen erfolgenden Zersetzungen immer etwas unsicher sein müssen.

9. Das Inaktivwerden des Enzyms durch Erhitzen.

Die Geschwindigkeit des Verlusts der katalytischen Kraft in wässriger Lösung bei hohen Temperaturen wurde untersucht, und zwar so, dass die Hämaselösung, resp. die Blutlösung in einer Flasche aus Jenaer

[1]) Vorlesungen I, 225.

[2]) Goldberg, Diese Zeitschr. **41**, 1 (1902).

[3]) Bredig. loc. cit.

[4]) Diese Zeitschr. **18**, 436 (1895).

Glas bei der betreffenden Temperatur erhitzt wurde. Es wurden dann von Zeit zu Zeit Proben entnommen, gekühlt und die katalytische Kraft gegen H_2O_2 bei 0° in der üblichen Weise bestimmt.

Das zur Verdünnung verwendete Wasser war das sogenannte Leitfähigkeitswasser, frei von Elektrolyten und Kohlensäure. Es wurde zuerst probiert, ob bei hohen Temperaturen das Wasser etwas von dem Glase löst; nach mehrstündigem Erhitzen war keine alkalische Reaktion des Wassers nachweisbar. Die zur Untersuchung verwendeten Enzymlösungen wurden so verdünnt, dass gleiche Volume von diesen und von H_2O_2-Lösung passende Geschwindigkeiten gaben.

Versuche wurden bei 45°, 55° und 65° ausgeführt; die Resultate bei den zwei ersten Temperaturen sind in Tabellen 10 und 11 angegeben. Es wurde gefunden, dass die Zerstörung etwas unregelmässig vor sich geht, und dass die in Parallelversuchen gefundenen Zahlen miteinander nicht sehr gut übereinstimmen. Deshalb sind die hier mitgeteilten Resultate nur als vorläufige zu betrachten; die Ergebnisse von weitern Versuchen werden später publiziert werden.

Es stellte sich heraus, dass bei 65° eine verdünnte Lösung von Blut oder Hämase ihre Wirksamkeit in 15 Minuten vollständig verliert; die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 55° ist bedeutend kleiner, nach zweistündigem Erhitzen bei dieser Temperatur hat eine Lösung noch etwa 5% ihrer ursprünglichen Wirksamkeit, und nach dreistündigem Erhitzen bei 45° noch etwa 60% der ursprünglichen katalytischen Eigenschaft.

Tabelle 10.

Bei 45°.

Dauer der Erwärmung	Katalytische Kraft des Enzyms	Durchschnittl. katal. Kraft während dieses Intervalles	Inaktiv gewordene Menge in einer Stunde
	Versuch I. Hämaselösung.		
Ohne Erhitzen	0·0425		
		0·0350	150
1 Stunde	0·0276		
		0·0247	29
3 Stunden	0·0218		
		0·0190	28
5 Stunden	0·0161		
		0·0133	19
8 Stunden	0·0105		
	Versuch II. Hämaselösung.		
Ohne Erhitzen	0·0287		
		0·0256	62
1 Stunde	0·0225		
		0·0206	23
$2^3/_4$ Stunden	0·0188		
		0·0172	16
5 Stunden	0·0154		
		0·0133	21
7 Stunden	0·0112		
Versuch III. Blutlösung (1 Vol Blut in 4000 Vol Wasser).			
Ohne Erhitzen	0·0360		
		0·0330	60
1 Stunde	0·0300		
		0·0276	24

Dauer der Erwärmung	Katalytische Kraft des Enzyms	Durchschnittl. katal. Kraft während dieses Intervalles	Inaktiv gewordene Menge in einer Stunde
3 Stunden	0·0252		
		0·0200	34
6 „	0·0150		
		0·0135	30
7 „	0·0120		

Tabelle 11.

Bei 55°.

	Versuch I. Hämaselösung.		
Ohne Erhitzen	0·0500		
		0·0316	734
½ Stunde	0·0133		
		0·0115	70
1 „	0·0098		
		0·0061	74
2 Stunden	0·0024		
	Versuch II. Hämaselösung.		
Ohne Erhitzen	0·0335		
		0·0211	476
½ Stunde	0·0097		
		0·0075	86
1 „	0·0054		
		0·0035	37
2 Stunden	0·0017		

Obwohl, wie aus den Tabellen 10 und 11 ersichtlich ist, die Resultate ziemlich unregelmässig sind, so gehen doch einige Tatsachen aus den Beobachtungen ganz klar hervor.

Erstens sehen wir, dass die Geschwindigkeit der Zerstörung mit zunehmender Temperatur sehr schnell wächst; bei 55° geht die Wirksamkeit etwa sechs- bis siebenmal schneller verloren als bei 45°. Deshalb ist es klar, dass das Inaktivwerden bei gewöhnlichen Temperaturen sehr langsam vor sich gehen muss, und in der Tat haben wir gefunden, dass bei 0° das Enzym wochenlang fast unverändert bleibt.

Eine andere Tatsache ist aus den Tabellen ohne weiteres ersichtlich, und zwar die, dass der Verlust der katalytischen Kraft in dem ersten Intervalle sehr gross ist. Dies ist in den Versuchen bei 55° besonders ausgesprochen; in den zwei angeführten Versuchen ist die katalytische Kraft in der ersten halben Stunde schon um 70% vermindert. Nach zweistündigem Erhitzen hat die katalytische Kraft etwa 5% ihres ursprünglichen Wertes. Dasselbe Resultat, obwohl nicht so ausgesprochen, ist auch aus den Versuchen bei 45° ersichtlich.

Abgesehen von dieser in dem ersten Intervalle beobachteten grössern Zersetzungsgeschwindigkeit scheint das Inaktivwerden nicht proportional der vorhandenen Menge des Enzyms, sondern vielmehr mit konstanter Geschwindigkeit vor sich zu gehen. Die Resultate sind aber zu unregelmässig, um sichere Schlussfolgerungen zu erlauben.

Das in dem ersten Intervalle beobachtete schnellere Inaktivwerden kann entweder von irgend einem störenden Einflusse herrühren oder

durch die Anwesenheit von zwei oder mehrern Enzymen von ungleicher Empfindlichkeit gegen Hitze bedingt sein. Störende Einflüsse sind wegen der schon erwähnten Unregelmässigkeit der Ergebnisse nicht unwahrscheinlich, obwohl es angestrebt wurde, sie möglichst zu vermeiden.

Eine Möglichkeit wäre, dass bei höhern Temperaturen der im Wasser gelöste Sauerstoff eine oxydierende Wirkung auf das Enzym ausübt. Die Wirkung der etwa aus dem Glase gelösten Substanzen kommt, wie gesagt, nicht in Betracht.

Versuche über die Geschwindigkeit des Verlustes der katalytischen Kraft sind schon mit Emulsin von Tammann[1]) gemacht worden. Seine Versuchsmethode war folgende: Verschiedene Mengen Emulsin wurden mit konstanten Mengen Salicin gemischt, nach zwölf Stunden wurde die Reaktion unterbrochen, und die Menge des gespaltenen Salicins bestimmt. Auf diese Weise wurde eine ganze Reihe von Messungen mit verschiedenen Emulsinmengen ausgeführt und eine Tabelle, die das Verhältnis zwischen den gespaltenen Salicinmengen und den ursprünglichen Emulsinmengen enthält, aufgestellt. Hierauf stellte er Versuche an, um die Geschwindigkeit des Verlustes der katalytischen Kraft zu bestimmen. Emulsinlösungen wurden auf bestimmte Temperaturen während bestimmter Zeiten erhitzt, dann wurden Proben entnommen, gekühlt und die unter denselben Umständen wie oben gespaltene Menge des Salicins bestimmt, worauf die Wirksamkeit durch Extrapolation aus der Tabelle berechnet wurde.

Nach Tammann ist die Geschwindigkeit des Verlustes der katalytischen Kraft proportional der Menge des zur Zeit vorhandenen Emulsins, d. h. man soll es mit einer Reaktion erster Ordnung zu tun haben, aber seine Versuche sind nicht einwandsfrei und kaum ausreichend, um diese Annahme zu beweisen. Um dies zu zeigen, mögen seine Resultate bei 50° und 65° gegeben werden.

Tabelle 12. (Tammann.)

Versuch bei 50°.			Versuch bei 65°.		
t (Stunden)	Aktiv. Emulsin vorhanden $100 - x$	$\frac{1}{t} \log \frac{100}{100-x}$	t (Stunden)	Aktiv. Emulsin $100 - x$	$\frac{1}{t} \log \frac{100}{100-x}$
0	100	—	0	100	—
0·5	75·4	0·245	0·083	74·5	1·54
1	68·7	0·163	0·116	33·3	2·86
2	44·1	0·178	0·333	11·1	2·86
4	34·4	0·116	0·500	3·7	2·86
14	8·4	0·079	0·750	1·0	2·66
25	2·9	0·062			

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 436 (1895).

Wenn die Zersetzung nach der ersten Ordnung vor sich geht, dann sollen die in der dritten Spalte gegebenen Zahlen konstant sein, und wie man sieht, ist das bei 50° gar nicht der Fall. Tammann schrieb die Abnahme der Konstante dem Einflusse von Bakterien zu, und in der Tat fand er, dass nach sechs Stunden seine Emulsinlösung sogar einen fauligen Geruch besass. Jedoch kann diese Annahme seinen Schluss nicht bestätigen, weil es klar ist, dass eine Zerstörung des Enzyms durch Bakterien während gleichzeitiger Erwärmung eine Zunahme, und nicht, wie Tammann sagt, eine Abnahme der Konstante verursachen würde. Gegen die Versuche bei 65°, bei welcher Temperatur sich nach Tammann Bakterien in der Lösung nicht entwickeln, muss man den Einwand erheben, dass die Zeitintervalle zwischen aufeinanderfolgenden Beobachtungen (5 Min., 10 Min., 10 Min.) zu kurz sind, um zuverlässige Resultate zu gestatten.

Aus diesen Gründen ist, wie man sieht, die Frage der Zerstörungsgeschwindigkeit der Enzyme noch nicht entschieden. Übrigens hängt sie wahrscheinlich nicht nur vom Salzgehalt, von der Acidität u. s. w. der Lösung ab, sondern auch von der Menge der inaktiven organischen Substanzen. In Tammanns Versuchen war der Gehalt seiner Lösungen an organischen Stoffen, nach der schnellen Entwicklung von Bakterien zu schliessen, anscheinend sehr gross.

10. Einfluss von Säuren auf die Reaktion.

Der Einfluss von *HCl*, *HNO_3* und *HAc* auf die Reaktion ist untersucht worden. Die Versuche wurden nach der früher beschriebenen Methode (Kapitel IV) bei 0° in etwa $^1/_{200}$-molarem H_2O_2 ausgeführt. Bei solchen Versuchen hat die Inkubationszeit — die Zeit, während welcher das Gift in Berührung mit dem Enzym steht, bevor das H_2O_2 hinzugefügt wird — oft einen Einfluss[1]), und deshalb wurden Messungen mit verschiedenen Inkubationszeiten ausgeführt. Die Messungsmethode war folgende: die Enzymlösung wurde mit der erforderlichen Menge Wasser verdünnt und einige Zeit bei 0° stehen gelassen. Dann wurde das Gift hinzugefügt, darauf nach bestimmter Zeit (Inkubationszeit) das H_2O_2 auch bei 0° hinzugesetzt und die Geschwindigkeit nach der schon beschriebenen Methode gemessen.

Die Resultate mit *HCl*, *HNO_3* und *HAc* sind in den Tabellen 12a—c, 13 und 14 angegeben.

---

[1]) Bredig und Müller von Berneck, Diese Zeitschr. **31**, 258 (1899).

Tabelle 12(a).

HCl.

H_2O_2-Konzentration in der Mischung immer etwa $^1/_{200}$-molar.

100 ccm Hämaselösung vergiftet, darauf mit 100 ccm H_2O_2-Lösung gemischt und 25 ccm davon titriert.

I. $^1/_{5000}$-norm. *HCl.*			II. $^1/_{10000}$-norm. *HCl.*			III. Ohne Zusatz.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	27·9	—	0	27·9	—	0	27·9	—
70¼	25·3	0·0006	15¼	25·6	0·0026	5½	19·8	0·0278
136	23·0	0·0006	35½	22·4	0·0027	15	10·5	0·0275
195	20·9	0·0006	66⅓	18·7	0·0026	25⅙	5·8	0·0258
1305	3·0	0·0006	125	13·4	0·0026			
			185	10·1	0·0024			

Tabelle 12(b).

I. $^1/_{10000}$-norm. *HCl.*			II. $^1/_{10000}$-norm. *HCl.*			III. $^1/_{10000}$-norm. *HCl.*		
Inkubationszeit: 5 Min.			Inkubationszeit: 1 Stunde.			Inkubationszeit: 5 Stdn.		
0	28·7	—	0	28·7	—	0	28·7	—
45⅙	25·9	0·0010	27	27·0	0·0012	61½	25·9	0·0009
103	22·2	0·0012	61½	24·7	0·0011	126	22·9	0·0009
266	14·7	0·0011	216	16·3	0·0011	1071	4·0	0·0008
410	10·1	0·0011	358	11·2	0·0011			
			1285	1·5	0·0009			

IV. $^1/_{10000}$-norm. *HCl.* Inkubationszeit: 2 Stdn.; dann ein kleiner Überschuss von *NaOH* hinzugefügt; darauf das H_2O_2.			V. Ohne Zusatz.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	28·7	—	0	28·7	—
5⅔	23·8	0·0121	5	25·2	0·0120
15⅙	18·5	0·0113	19½	16·9	0·0121
26⅙	14·9	0·0086	31⅓	11·9	0·0127
41½	11·7	0·0070	53	6·5	0·0120

Tabelle 12(c).

H_2O_2-Konzentration, Messungsmethode u. s. w. wie in Tabelle 12(a).

I. $^1/_{10000}$-norm. *HCl.* Inkubationszeit: ½ Stunde.			II. $^1/_{12333}$-norm. *HCl.* Inkubationszeit: ½ Stunde.		
0	29·5	—	0	29·5	—
32	27·5	0·0010	5	28·0	0·0022
63	25·2	0·0012	35¼	24·4	0·0026
128	21·1	0·0012	67	21·1	0·0020
			95½	18·0	0·0024

III. $^1/_{20000}$-norm. *HCl*. Inkubationszeit: $^1/_2$ Stunde.

IV. Ohne Zusatz.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	29·5	—	0	29·5	—
5	27·2	0·0074	$10^2/_3$	23·1	0·0101
17	22·0	0·0077	22	17·9	0·0100
37	15·4	0·0076	31	10·8	0·0100
65	9·3	0·0077	$60^1/_2$	7·3	0·0104

Tabelle 13.

Essigsäure.

H_2O_2-Konzentration, Messungsmethode u. s. w. wie mit *HCl*.

I. $^1/_{3030}$-norm. *HAc*. Inkubationszeit: $^1/_2$ Stde.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k$
0	27·5	—
5	26·5	0·0032
15	24·7	0·0030
63	17·7	0·0030
130	12·4	0·0029

II. $^1/_{2000}$-norm. *HAc*. Inkubationszeit: $^1/_2$ Stde.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	28·8	—
5	27·8	0·0029
15	26·0	0·0029
50	20·8	0·0028

III. Parallelversuch zu II.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	28·8	—
$5^1/_3$	27·7	0·0030
$25^1/_2$	24·5	0·0027
$51^1/_2$	20·6	0·0029

Ohne Zusatz: 0·0100.

Tabelle 14(a).

Salpetersäure.

H_2O_2-Konzentration, Messungsmethode u. s. w. wie mit *HCl*.

I. $^1/_{20000}$-norm. HNO_3. Inkubationszeit: 5 Min.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	27·4	—
$15^1/_4$	26·7	0·0006
124	23·7	0·0005

II. $^1/_{40000}$-norm. HNO_3. Inkubationszeit: 5 Min.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	29·5	—
80	15·1	0·0036
171	6·6	0·0039

III. Ohne Zusatz.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	29·5	—
$10^2/_3$	23·1	0·0101
22	17·9	0·0100
31	10·8	0·0100
$60^1/_3$	7·3	0·0104

Tabelle 14(b).

I. $^1/_{40000}$-norm. HNO_3. Inkubationszeit: 5 Min.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	28·9	—
$5^1/_6$	26·2	0·0042
$15^3/_4$	23·7	0·0034
$40^1/_6$	19·6	0·0040
76	14·0	0·0040

II. $^1/_{40000}$-norm. HNO_3. Inkubationszeit: 1 Stde.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	28·9	—
$5^2/_3$	27·8	0·0030
$17^1/_2$	25·9	0·0027
$45^5/_6$	20·9	0·0033
$79^1/_2$	15·8	0·0035

III $^1/_{40000}$-norm. HNO_3.
Inkubationszeit: 2 Stdn.; dann HNO_3 mit einem kleinen Überschuss von $NaOH$ neutralisiert und darauf H_2O_2 hinzugesetzt.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1
0	28·1	—
$5^1/_4$	22·6	0·0158
15	16·3	0·0141
$27^3/_5$	13·0	0·0100
50	8·6	0·0075

IV. Ohne Zusatz.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1
0	28·9	—
6	25·6	0·0118
16	19·3	0·0115
26	13·5	0·0118
50	7·2	0·0125

Die in den Tabellen 12, 13 und 14 gegebenen Versuchsdaten beweisen, dass die Säuren eine sehr starke Verzögerung der Katalyse hervorrufen, ohne dass das Enzym dadurch dauernd beschädigt wird. Zu diesem Schlusse zwingen uns drei verschiedene Gründe: erstens übt die Dauer der Inkubationszeit keinen wesentlichen Einfluss auf die Reaktion aus, zweitens bleiben die „Konstanten" während der Reaktion konstant, ein Beweis, dass keine Zerstörung des Enzyms während der Reaktion vor sich geht, und drittens wurde nach zwei- bis dreistündiger Inkubationszeit und darauffolgender Neutralisation der Säure mit Alkali die ursprüngliche Konstante wieder erhalten. Die erst angeführte Tatsache geht aus den Beobachtungen mit $^1/_{10000}$-norm. HCl in Tabelle 12(b) sehr klar hervor. Nach fünf Minuten Inkubationszeit ist die Konstante 0·0011, nach einstündiger Inkubationszeit 0·0011, nach fünfstündiger 0·0009. Die Säurekonzentrationen sind zu klein, um das Enzym schnell zu koagulieren; es ist möglich, dass die nach fünfstündiger Inkubationszeit beobachtete kleine Abnahme der Konstante auf einer allmählichen Koagulation beruht. Es ist interessant zu bemerken, dass diese spezifische Verzögerung fast sofort eintritt; schon in fünf Minuten wird der konstante Wert erreicht. Wir werden später sehen, dass eine ähnliche spezifische Verzögerung mit $NaOH$ nur allmählich zu stande kommt.

Dass die Konstanten während der Reaktion denselben Wert behalten, geht aus den Resultaten mit HCl besonders klar hervor. Nach 21 Stunden hat das Enzym noch seine ursprüngliche Kraft, wie aus den in Tabelle 12(a) gegebenen Zahlen sofort erhellt. In einem nicht angeführten Versuche mit $^1/_{10000}$-norm. HNO_3 wurde ein ähnliches Resultat erhalten.

Der Einfluss der Säurekonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt in einigen Hinsichten merkwürdige Verhältnisse. Um dies klarzulegen, wollen wir die oben gegebenen Resultate kurz zusammenfassen.

Konzentration	Konstante
$^1/_{10000}$-norm. *HCl*	0·0011
$^1/_{13333}$- „ „	0·0025
$^1/_{20000}$- „ „	0·0075
$^1/_{\infty}$ „ „	0·0100
$^1/_{20000}$-norm. HNO_3	0·0006
$^1/_{40000}$- „ „	0·0037
$^1/_{\infty}$ „ „	0·0100
$^1/_{2000}$-norm. *HAc*	0·0029
$^1/_{\infty}$ „ „	0·0100

Wie aus dieser Zusammenfassung ersichtlich ist, hat *HCl* eine bedeutend stärkere Giftwirkung als Essigsäure, und Salpetersäure eine noch stärkere als *HCl*. Wenn man aber in Betracht zieht, dass Essigsäure nur zum Teil in ihre Ionen gespalten ist, während *HCl* in dieser Verdünnung vollkommen dissociiert ist, so findet man, dass Lösungen von Essigsäure und Salzsäure von gleicher *H*-Ionenkonzentration dieselbe Giftwirkung ausüben. So ist $^1/_{3000}$-norm. Essigsäure nur zu einem Fünftel gespalten, d. h. sie ist $^1/_{15000}$-norm. in Bezug auf *H*-Ion. Die zugehörige Konstante ist 0·0029; die Konstante für $^1/_{15000}$-norm. *HCl* hat etwa den Wert 0·0032; es scheint daher, dass die Giftwirkung von Salzsäure und Essigsäure von der *H*-Ionenkonzentration abhängt. Wie wir später sehen werden, wird das noch wahrscheinlicher durch die Beobachtung, dass Chlornatrium eine sehr geringe Giftwirkung ausübt. HNO_3 ist bedeutend giftiger, und aus der Tabelle 14 geht hervor, dass das nicht von einer oxydierenden Wirkung herrührt. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass das NO_3-Ion eine Giftwirkung ausübt, und diese Vermutung wird durch die später angegebenen Resultate mit KNO_3 bestätigt.

Ferner ersehen wir aus den Tabellen, dass die Giftwirkung viel schneller als die Säurekonzentration zunimmt. So wirkt $^1/_{10000}$-norm. *HCl* etwa siebenmal so stark wie $^1/_{20000}$-norm. *HCl*, und $^1/_{20000}$-norm. HNO_3 etwa sechsmal so stark wie $^1/_{40000}$-norm. HNO_3. In der Tat finden wir, dass sich in den Fällen von *HCl* und HNO_3 die Giftwirkung ungefähr proportional der dritten Potenz der Säurekonzentration ändert. So z. B. sind mit Salzsäurekonzentrationen in den Verhältnissen

	2 : 3 : 4
die zugehörigen Giftwirkungen	8 : 24 : 54
die dritte Potenz der Säurekonzentration	8 : 27 : 64

Über die Ursachen dieser eigentümlichen Verhältnisse kann vorläufig nicht viel gesagt werden. Es wurde von Bredig und Ikeda[1])

[1]) Loc. cit

beobachtet, dass das H-Ion keine Giftwirkung auf die Platinkatalyse ausübt. Deshalb kann man vermuten, dass die starke Wirkung des H-Ions auf die Enzymkatalyse darauf beruht, dass das H-Ion in irgend einer Weise das Enzym beeinflusst.

Wie bekannt, sind die Eiweisskörper sowohl Säuren als Basen und können daher mit Basen und mit Säuren Salze bilden; wahrscheinlich gehören sie ausserdem zur Klasse der Pseudosäuren und Pseudobasen (Hantzsch[1]). In neutraler Lösung sind sie nicht ionisiert, werden es aber, sobald sie mit H- und OH-Ionen in Berührung kommen. In dieser Beziehung ist es interessant, hier zu erwähnen, dass Natriumhydroxyd auf die Reaktion einen ähnlichen Einfluss ausübt, wie die Säuren, d. h. es ruft eine Verzögerung hervor, die mit der Neutralisierung verschwindet. Aber, wie schon gesagt, ist bis jetzt die Frage offen, ob die Enzyme Eiweisskörper sind oder nicht.

Einige vereinzelte qualitative Versuche sind schon früher auf diesem Gebiete gemacht worden. Wie erwähnt, fand Jacobson[2]), dass kleine Mengen von Säuren die Katalyse von H_2O_2 durch Emulsin hemmen. Loew[3]) fand, dass nach Berührung mit verdünnten Säuren und nachheriger Neutralisierung die katalytische Kraft der Enzyme gegen H_2O_2 in einigen Fällen noch vorhanden war.

11. Einfluss von Natriumhydroxyd auf die Reaktion.

Die Versuche wurden bei 0° in der üblichen Weise mit verschiedenen Konzentrationen von $NaOH$ ausgeführt. Wie mit Säuren wurden Versuche mit verschiedenen Inkubationszeiten angestellt. Einige der Resultate sind in der Tabelle 15 angegeben.

Tabelle 15(a).

H_2O_2-Konzentration in der Mischung immer etwa $^1/_{200}$-molar.
100 ccm Katalysatorlösung vergiftet, mit 100 ccm H_2O_2-Lösung vermischt und 25 ccm titriert.

I. $^1/_{2000}$-norm. $NaOH$. Inkubationszeit: 5 Min.			II. $^1/_{4000}$-norm. $NaOH$. Inkubationszeit: 5 Min.			III. $^1/_{4000}$-norm. $NaOH$. Inkubationszeit: $^1/_2$ Stde.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	25·3	—	0	25·3	—	0	25·3	—
$5^3/_4$	23·3	0·0063	$5^1/_4$	22·9	0·0083	$5^1/_6$	23·7	0·0055
$15^5/_6$	21·3	0·0038	$15^1/_3$	19·9	0·0060	$15^1/_3$	21·2	0·0048
$25^1/_2$	20·6	0·0016	25	18·2	0·0043	$35^1/_2$	18·0	0·0035
50	18·8	0·0015	50	15·5	0·0028			
$115^1/_2$	15·9	0·0011	90	12·6	0·0022			

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 575. 3066.
[2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit. S. 23.

IV. $^1/_{10000}$-norm. *NaOH*. Inkubationszeit: 5 Min.			V. $^1/_{10000}$-norm. *NaOH*. Inkubationszeit: $^1/_2$ Stde.			VI. Ohne Zusatz.		
t Min.	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	28·3	—	0	28·3	—	0	28·3	—
5	25·7	0·0083	$5^1/_6$	25·9	0·0077	$5^1/_4$	25·5	0·0096
$15^1/_6$	20·9	0·0088	15	21·7	0·0077	$15^1/_2$	20·3	0·0096
$25^2/_3$	17·2	0·0081	$25^1/_6$	17·8	0·0081	$35^3/_4$	12·8	0·0100
$50^1/_4$	11·2	0·0075	$50^1/_2$	10·7	0·0083	$55^1/_2$	7·6	0·0103
85	6·7	0·0065						

Tabelle 15(b).

H_2O_2-Konzentration und Messungsmethode wie in 15(a).

I. $^1/_{800}$-norm. *NaOH*. Inkubationszeit: 4 Stunden.			II. $^1/_{800}$-norm. *NaOH*. Nach vierstündiger Inkubationszeit mit Essigsäure neutralisiert.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	$0{\cdot}4343\,k_1$
0	29·5	—	0	29·5	—
5	28·7	0·0024	$4^1/_4$	27·7	0·0066
20	27·3	0·0022	$15^1/_4$	23·8	0·0065
50	24·5	0·0016	30	18·9	0·0066
$92^1/_2$	21·0	0·0014	66	10·7	0·0067
III. $^1/_{800}$-n. *NaOH*. Parallelversuch zu II.			IV. Ohne Zusatz.		
0	29·5	—	0	29·5	—
5	26·9	0·0080	$5^1/_4$	26·2	0·0100
15	22·2	0·0077	$15^3/_4$	20·8	0·0096
$32^3/_4$	16·5	0·0077	35	13·7	0·0096
			$50^3/_3$	9·8	0·0094

Aus den oben gegebenen Resultaten erhellt, dass, wie im Falle von Säuren, eine spezifische Wirkung des Natriumhydroxyds vorliegt, da das Enzym allmählich unwirksam wird, aber nach Neutralisierung seine ursprüngliche Aktivität zeigt. Die Neutralisierung wurde so ausgeführt, dass $^1/_{1000}$-norm. Essigsäure hinzugefügt wurde, so dass ein kleiner Überschuss von Natriumhydroxyd noch vorhanden war. Dies ist vielleicht der Grund, weshalb die Konstanten nach der Neutralisation etwas kleiner sind, als die ursprünglichen. Ein Unterschied von dem Verhalten mit Säuren scheint darin zu bestehen, dass das Inaktivwerden des Enzyms ein allmähliches ist; mit $^1/_{2000}$-norm. *NaOH* z. B. sinken die Konstanten von 0·0063 bis auf 0·0011 innerhalb zwei Stunden, während die Verzögerungsgrenze mit Säuren sich fast sofort einstellt.

Ein ähnliches Resultat mit Invertase und *NaOH* ist von Henri[1]) beobachtet worden. Er fand, dass nach Neutralisierung des Alkalis die Invertase sich wieder wirksam zeigt.

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 194 (1901).

Was hier vorgeht, wissen wir ebensowenig, wie im Falle von Säuren. Jacobson[1]), der mit etwa $^1/_6$-molar. H_2O_2 und starken Enzymkonzentrationen arbeitete, fand, dass im Falle von Emulsin innerhalb gewisser Grenzen der Natriumhydroxydkonzentration die Katalyse des H_2O_2 beschleunigt wird, und Bredig und Müller von Berneck fanden später dasselbe Resultat bei der Platinkatalyse. Jedoch ist es unmöglich, quantitative Versuche mit Enzymen unter solchen Bedingungen auszuführen, wegen der Oxydation des Enzyms bei dieser Konzentration des H_2O_2. Wie bekannt, entsteht zwischen H_2O_2 und $NaOH$ in starken Lösungen eine Verbindung, und die durch $NaOH$ hervorgerufene Beschleunigung der Katalyse bei Bredig und Jacobson steht wahrscheinlich damit in Zusammenhang.

Bei den in dieser Abhandlung beschriebenen Versuchen sind die Konzentrationen so klein, dass diese Verbindung aller Wahrscheinlichkeit nach nicht merklich zu stande kommen kann. Jedoch ist die Entstehung derselben allein nicht im stande, das von Bredig und Jacobson beobachtete Maximum der Wirkung von $NaOH$ zu erklären. Es ist möglich, dass dieses Maximum in der Enzymkatalyse durch die gleichzeitige Wirkung von $NaOH$ auf H_2O_2 und die in dieser Abhandlung beschriebene Verzögerung der Reaktion durch Natriumhydroxyd bewirkt wird.

In jedem Falle ist das Vorkommen eines Maximums bei der Platinkatalyse und der Enzymkatalyse unter dem Einflusse von Natriumhydroxyd eine ganz merkwürdige Tatsache.

12. Einfluss von einigen Salzen auf die Reaktion.

Bisher habe ich quantitativ die Wirkung von Chlornatrium, Kaliumchlorat und Kaliumnitrat untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass diese Salze, wie die Säuren, eine spezifische, verzögernde Wirkung besitzen, ohne dass, wie es scheint, das Enzym dauernd geändert wird. Einige Resultate sind in den Tabellen 16, 17 und 18 angegeben. Die Messungsmethode war genau dieselbe, wie mit den Säuren.

Tabelle 16.

Chlornatrium.

I. $^1/_{200}$-molares $NaCl$. Inkubationszeit: 5 Min.			II. $^1/_{200}$-molares $NaCl$. Inkubationszeit: 40 Min.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1
0	25·3	—	0	25·3	—
$5^3/_4$	22·7	0·0083	5	23·7	0·0057

[1]) Loc. cit.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1
15½	19·9	0·0062	15½	20·7	0·0057
30½	16·4	0·0056	30	17·3	0·0052
56	11·5	0·0057	56½	12·2	0·0057

III. $^1/_{400}$-molares *NaCl*.
Inkubationszeit: 5 Min.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1
0	25·3	—
5½	22·6	0·0090
15⅚	19·0	0·0075
30	15·0	0·0073
60½	8·6	0·0080

IV. $^1/_{400}$-molares *NaCl*.
Inkubationszeit: 40 Min.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1
0	25·3	—
5	23·1	0·0079
15	19·7	0·0069
30	15·4	0·0070

Ohne Zusatz: 0·0100.

Eine andere Versuchsreihe mit $^1/_{200}$-mol. *NaCl* gab als Resultat:

Inkubationszeit:	5 Min.	1 Stunde	2 Stunden	5 Stunden
Konstanten:	0·0054	0·0054	0·0054	0·0054

Ohne Zusatz: 0·0100.

Tabelle 17.

Kaliumnitrat.

$^1/_{10000}$-mol. KNO_3.
Inkubationszeit: ½ Stunde.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1
0	31·8	—
5	30·1	—
16⅔	28·9	0·0025
31	27·8	0·0011
101⅔	23·5	0·0011
161	20·8	0·0009

$^1/_{20000}$-mol. KNO_3.
Inkubationszeit: ½ Stunde.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1
0	31·8	—
6	30·1	0·0040
16	28·1	0·0029
30¾	26·0	0·0023
40⅔	16·5	0·0028
86½	11·4	0·0028

$^1/_{40000}$-mol. KNO_3.
Inkubationszeit: ½ Stunde.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1
0	31·8	—
5¾	29·9	0·0046
15¼	27·7	0·0040
30⅚	24·5	0·0039
70¼	16·8	0·0041
105	11·6	0·0043

$^1/_{80000}$-mol. KNO_3.
Inkubationszeit: ½ Stunde.

t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1
0	31·8	—
5¾	29·0	0·0070
15⅔	25·3	0·0060
30¾	20·7	0·0060
68	11·9	0·0064
86¼	9·0	0·0066

Ohne Zusatz: 0·0090.

Eine andere Versuchsreihe gab als Resultat:

	$^1/_{20000}$-mol. Kaliumnitrat:		$^1/_{40000}$-mol. Kaliumnitrat:	
Inkubationszeit	5 Min.	½ Stunde	5 Min.	½ Stunde
Konstante	0·0032	0·0030	0·0040	0·0040

Tabelle 18.

Kaliumchlorat.

$^1/_{10000}$-mol. $KClO_3$. Inkubationszeit: $^1/_2$ Stunde.			$^1/_{20000}$-mol. $KClO_3$. Inkubationszeit: $^1/_2$ Stunde.		
t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1	t (Min.)	$C_{H_2O_2}$	0·4343 k_1
0	40·8	—	0	40·8	—
5	38·1	0·0049	5	37·8	0·0058
$15^1/_3$	35·2	0·0033	$15^1/_4$	33·2	0·0056
$30^1/_2$	31·2	0·0035	$30^1/_2$	28·0	0·0050
57	27·3	0·0022	64	19·5	0·0047
116	23·9	0·0009	95	14·8	0·0040
208	21·4	0·0005	187	8·9	0·0023
$^1/_{40000}$-mol. $KClO_3$. Inkubationszeit: $^1/_2$ Stunde.			$^1/_{80000}$-mol. $KClO_3$. Inkubationszeit: $^1/_2$ Stunde.		
0	40·8	—	0	40·8	—
5	37·8	0·0066	$5^1/_3$	37·6	0·0071
$15^1/_2$	32·4	0·0064	15	32·0	0·0070
$30^1/_2$	25·9	0·0065	$30^1/_3$	24·9	0·0072
62	15·8	0·0065	$45^1/_4$	19·0	0·0078
90	11·2	0·0057	67	15·4	0·0080
177	4·2	0·0050			

Ohne Zusatz: 0·0100.

Andere Versuchsreihen mit Kaliumchlorat gaben ganz entsprechende Resultate. Die oben gegebenen Ergebnisse sind besonders interessant, weil sie klarlegen, wie gross die Unterschiede zwischen der verzögernden Wirkung verschiedener Salze sind. Die verzögernde Wirkung von KNO_3 z. B. ist etwa 200mal so gross wie die von $NaCl$.

Wie man sieht, tritt die Verzögerung mit Salzen nicht so schnell ein, wie im Falle von Säuren, jedoch wird die Verzögerungsgrenze fast immer innerhalb 15 Minuten erreicht.

In Bezug auf die Wirkung von $NaCl$ möge hier betont werden, dass es keinen Einfluss auf den Wert der Konstanten ausübt, ob die Inkubationszeit 5 Minuten oder 5 Stunden betragen hat, so dass wir es hier auch mit einer spezifischen Verzögerung zu tun haben. Die verhältnismässig kleine Verzögerung mit Chlornatrium im Vergleich zu der mit Salzsäure beobachteten lässt darauf schliessen, dass die Giftwirkung von Salzsäure auf die H-Ionen zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse mit KNO_3 mögen hier zusammengestellt werden.

Konzentration von KNO_3:	Ohne KNO_3:	$^1/_{80000}$-m.	$^1/_{40000}$-m.	$^1/_{20000}$-m.	$^1/_{10000}$-m.
Konstante:	0·0090	0·0060	0·0040	0·0025	0·0011

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass, wenn die Konzentration des Kaliumnitrats verdoppelt wird, die Giftwirkung etwa auf den anderthalbfachen Wert steigt. Mit $^1/_{10000}$-molar. Kaliumnitrat ist die Konstante etwas

kleiner, als man hernach erwarten sollte, was wahrscheinlich auf einer Oxydation des Enzyms beruht.

Es ist interessant, die Giftwirkung von KNO_3 mit der von HNO_3 zu vergleichen. Die Konstante für $^1/_{40000}$-molar. HNO_3 ist etwa 0·0038, und, wie aus den Versuchen mit HCl ersichtlich ist, übt $^1/_{40000}$-norm. H-Ion keinen merklich verzögernden Einfluss aus. Deshalb können wir erwarten, dass $^1/_{40000}$-norm. HNO_3 ungefähr dieselbe Giftwirkung zeigen wird, wie $^1/_{40000}$-molar. KNO_3, d. h. dass die Konstante für $^1/_{40000}$-molar. KNO_3 auch etwa 0·0038 betragen wird. In der Tat ist die betreffende Konstante etwa 0·0044, was unsere Vermutung von der Giftwirkung der NO_3-Ionen bestätigt. Jedoch sind die Resultate mit $^1/_{20000}$-molar. Lösungen nicht leicht zu erklären. $^1/_{20000}$-norm. HNO_3 gibt als Konstante 0·0006 und $^1/_{20000}$-norm. H-Ion übt keine erhebliche Giftwirkung aus, so dass man erwarten sollte, dass der Wert der Konstante für $^1/_{20000}$-molar. KNO_3 in der Nähe von 0·0006 liegen würde. In Wirklichkeit ist er, wie wir gesehen haben, bedeutend grösser, etwa 0·0025. Dass der Unterschied nicht auf Oxydation des Enzyms durch HNO_3 zurückzuführen ist, geht aus den in Tabelle 14 gegebenen Zahlen mit Sicherheit hervor. Der Unterschied zwischen den beiden Konstanten steht wahrscheinlich in Zusammenhang mit dem merkwürdigen Verhältnisse zwischen Säurekonzentration und Giftwirkung, welches früher erwähnt worden ist.

Die verzögernde Wirkung von KNO_3 auf die Katalyse von H_2O_2 durch Emulsin ist früher von Jacobson[1]) beobachtet worden.

Die Messungen mit Kaliumchlorat zeigen, dass es ungefähr dieselbe Giftwirkung ausübt, als Kaliumnitrat. Jedoch weichen die Resultate insofern von den mit Kaliumnitrat beobachteten ab, als sich die Konstanten bei den stärkern Lösungen ($^1/_{10000}$- und $^1/_{20000}$-molar.) während der Reaktion stark vermindern, z. B. mit $^1/_{10000}$-molar. von 0·0049 auf 0·0005 in $3^1/_2$ Stunden. Eine ähnliche Verminderung ist bei $^1/_{10000}$-molar. KNO_3 bemerkbar, aber nicht so ausgesprochen. Auch in diesem Falle übt die Dauer der Inkubationszeit nicht viel Einfluss auf die Konstanten aus. Man kann dieses Verhalten des Kaliumchlorats entweder als eine spezifische Verzögerung der Reaktion betrachten, welche, wie bei $NaOH$, nur allmählich eintritt, oder man kann es, was vielleicht wahrscheinlicher ist, auf eine Oxydation des Enzyms durch das Kaliumchlorat in Anwesenheit von H_2O_2 zurückführen. Wie bekannt, ist H_2O_2 eine schwache Säure, und die Oxydationsenergie von $KClO_3$ wird vielleicht durch das H-Ion sehr erhöht.

[1]) Loc. cit.

Die Resultate mit Kaliumchlorat sind besonders interessant, weil, wie bekannt, dieses Salz ein ausgesprochenes Blutgift ist. Seine Wirkung besteht nach Kobert[1]) hauptsächlich darin, dass es das Oxyhämoglobin in Methämoglobin umwandelt. Kobert und später Schär[2]) haben qualitative Versuche über die Wirkung von Kaliumchlorat auf die Blutkatalyse des H_2O_2 angestellt und die Meinung ausgesprochen, dass dieses Salz die Wirkung nur sehr wenig lähme. Kobert hat dieses Resultat als Bestätigung dafür angeführt, dass die katalytische Wirkung des Blutes mit dem Hämoglobin nichts zu tun hat. In der Tat übt, wie wir gesehen haben, Kaliumchlorat eine ganz ausgesprochene Giftwirkung auf die H_2O_2-Katalyse aus. Dieses Salz hat, auch $^1/_{1000}$-molar, keinen verzögernden Einfluss auf die Platinkatalyse des H_2O_2[3]).

Es müssen noch Versuche mit vielen andern Salzen angestellt werden, bevor man etwas Sicheres über diese merkwürdigen Verhältnisse sagen kann.

13. Einfluss von andern Giften auf die Reaktion.

Bisher habe ich nur die Wirkungen von *HCN* und von Anilin auf die Katalyse des H_2O_2 durch verdünnte Blutlösungen und die Wirkung von *HCN* auf die Hämasekatalyse untersucht. Die Ergebnisse werden hier kurz zusammengefasst. In den folgenden Tabellen ist die zu 50% Umsatz erforderliche Zeit als Mass für die Wirksamkeit des Enzyms gegeben; sie ist derselben umgekehrt proportional.

Giftwirkung von *HCN*.

Versuche wurden zuerst nach der schon erwähnten Methode mit *HCN* als Gift für die Katalyse des H_2O_2 durch verdünnte Blutlösungen ausgeführt. Im Laufe der Versuche wurden die frühern qualitativen Beobachtungen von Schönbein[4]), Schär[5]), Kobert[6]) u. s. w. in jeder Beziehung bestätigt. Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende.

a. Feststellung der Grössenordnung der Vergiftung der Blutkatalyse durch *HCN*:

Temperatur des Versuches 0°.

Konzentration des Giftes (Mol pro Liter):			
ohne *HCN*:	0·000 004-molar:	0·000 01-molar:	0·000 02-molar:
Zeit erforderlich zu 50% Umsatz:			
40 Min.	65 Min.	111 Min.	188 Min.

[1]) Lehrb. der Intoxikationen, S. 476. Citat nach Bredig, Anorg. Ferm. S. 81.
[2]) Bredig, loc. cit. S. 85. [3]) Bredig, loc. cit.
[4]) Journ. f. prakt. Chemie **105**, 202. [5]) Zeitschr. f. Biologie **6**, 467.
[6]) Über Cyanmethämoglobin. Stuttgart 1891.

b. Einfluss der Temperatur auf die Giftwirkung:

Versuche wurden bei 0° und 20° ausgeführt, um festzustellen, ob die Giftwirkungen bei verschiedenen Temperaturen in demselben Verhältnisse stehen. Die Resultate waren folgende:

Bei 0°.

Konzentration des Giftes:	Ohne *HCN*:	$^1/_{250\,000}$-molar:
Zeit erforderlich zu 50% Umsatz:	33½ Min.	55 Min.

Bei 20°.

Konzentration des Giftes:	Ohne *HCN*:	$^1/_{250\,000}$-molar:
Zeit erforderlich zu 50% Umsatz:	6·7 Min.	11 Min.

Es folgt aus diesen Zahlen, dass das Verhältnis der Giftwirkungen unabhängig von der Temperatur ist. (Es ist aus den gegebenen Zahlen ersichtlich, dass die bei 0° verwendete Blutlösung nicht von derselben Konzentration, als die bei 20° benutzte war.)

c. Einfluss der Reihenfolge des Giftzusatzes.

Der Einfluss der Reihenfolge des Giftzusatzes wurde so bestimmt, dass in dem ersten Versuche das *HCN* mit der Blutlösung gemischt, eine halbe Stunde lang stehen gelassen, dann das H_2O_2 hinzugefügt und die Geschwindigkeit bestimmt wurde; in dem zweiten Versuche wurde das *HCN* mit dem H_2O_2 gemischt und hierauf die Blutlösung hinzugefügt.

Die Messungen gaben folgende Resultate:

	Zeit zu 50% Umsatz:
H_2O_2 und *HCN* gemischt, dann Blutlösung hinzugefügt:	8 Minuten
HCN mit Blut gemischt; eine halbe Stunde lang stehen gelassen, dann H_2O_2 hinzugefügt:	11½ Minuten

Es ist hierdurch erwiesen, dass *HCN* nicht sofort seine Giftwirkung ausübt, dass also die Dauer der Inkubationszeit einen Einfluss auf die Grössenordnung der Lähmung hat. Dieselbe Beobachtung wurde schon seinerzeit von Schönbein[1]) gemacht, und Schär[2]) hat ein ähnliches Resultat bei der Blausäurevergiftung der katalytischen Zersetzung des H_2O_2 durch das Malzenzym bekommen.

d. Beweis, dass *HCN* keine dauernde Änderung des Enzyms verursacht.

Diese von Schönbein schon erwähnte Tatsache wurde folgendermassen bestätigt. In drei Flaschen wurden gleiche Mengen von einer Blutlösung gebracht. Die Lösungen 1 und 2 wurden mit derselben Menge

[1]) Zeitschr. für Biologie **3**, 144 (1867).

[2]) Festschrift zum 50jährigen Jubiläum der Proff. Kölliker und Nägeli. Zürich 1891. Citat nach Bredig.

HCN vergiftet, 3 dagegen blieb ohne Zusatz. Darauf wurde durch 2 und 3 Luft geblasen, bis das Gift soweit wie möglich aus 2 entfernt worden war. Hierauf wurde H_2O_2 hinzugefügt und die katalytische Kraft der Lösungen in der üblichen Weise bestimmt.

Die Ergebnisse waren folgende:

	1. Mit *HCN*:	2. Gift entfernt, soweit als möglich:	3. Ohne Gift:
Zeit zu 50% Umsatz:	232 Min.	16 Min.	8 Min.

Diese Resultate zeigen ohne weiteres, dass die Giftwirkung von *HCN* keine dauernde ist; Blausäure übt eine spezifische Wirkung auf die Reaktion aus, gerade wie *HCl* und *NaOH*, und dieselbe tritt, wie im Falle von *NaOH*, nicht sofort ein. Jedoch ist Blausäure ein viel stärkeres Gift als die früher untersuchten Säuren (*HCl*, HNO_3, CH_3COOH), oder als KNO_3, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist. Die in Tabelle 19 gegebenen Zahlen wurden aus Versuchen mit Hämase, die unter genau denselben Verhältnissen wie mit den Säuren und Salzen ausgeführt worden sind, erhalten.

Tabelle 19.

Bei 0°.

$^1/_{200}$-molare H_2O_2-Konzentration in der Mischung.

100 ccm Hämaselösung mit Blausäure vergiftet, später 100 ccm H_2O_2 hinzugefügt und 25 ccm titriert.

I. $^1/_{250000}$-mol. *HCN*. Inkubationszeit: $^1/_2$ Stunde.			II. $^1/_{500000}$-mol. *HCN*. Inkubationszeit: $^1/_2$ Stunde.		
0	31·4	—	0	31·4	—
5	30·0	0·0039	5	29·0	0·0062
$15^1/_4$	27·3	0·0039	$15^1/_3$	25·0	0·0062
25	25·2	0·0037	$25^1/_6$	21·7	0·0062
$50^1/_2$	19·8	0·0041	40	17·5	0·0062
$80^1/_2$	15·1	0·0039	80	9·7	0·0064
125	10·1	0·0038			

III. $^1/_{1250000}$-mol. *HCN*. Inkubationszeit: 1 Stunde.			IV. Ohne Zusatz.		
0	31·4	—	0	31·4	—
$5^1/_6$	26·8	0·0122	$5^2/_3$	24·8	0·0172
$15^1/_2$	20·3	0·0120	$15^1/_6$	17·0	0·0172
$26^1/_3$	15·3	0·0115	$25^1/_6$	11·5	0·0169
$40^1/_2$	10·4	0·0118	$40^2/_3$	6·0	0·0180
60	6·0	0·0119			

Wenn man die für Hämase gegebenen Resultate mit den früher für Blut angegebenen vergleicht, so sieht man, dass sich der Einfluss von *HCN* auf die Hämasekatalyse stärker als auf die Blutkatalyse gel-

tend macht. Die Ursache ist wahrscheinlich die, dass durch das Hämoglobin des Blutes ein Teil der Blausäure gebunden wird, und deshalb wird deren Giftwirkung etwas vermindert.

Nach Kobert[1]) lässt sich 0·002 mg Blausäure durch die Wirkung auf die Blutkatalyse mit Sicherheit erkennen. Nach der in dieser Abhandlung gegebenen Messungsmethode kann man mit Sicherheit die Anwesenheit von einem Zwanzigstel dieser Menge, also von 0·0001 mg Blausäure, erkennen.

Es ist von Interesse, die Grössenordnung der Vergiftung der Enzymkatalyse durch Blausäure mit der bei der Platinkatalyse beobachteten zu vergleichen. Es stellte sich heraus, dass die Platinkatalyse noch empfindlicher gegen *HCN* ist, als die Hämasekatalyse, was aus den unten angegebenen Zahlen sofort hervorgeht.

Mit Platin (Ikeda).

Konzentration des Giftes	ohne *HCN*:	0·0000005-m. *HCN*:	0·000004-m. *HCN*:
Zeit zu 50% Umsatz	7·5 Min.	15·4 Min.	22·0 Min.

Mit Hämase:

Konzentration des Giftes	ohne *HCN*	0·0000008-m.	0·000002-m.	0·000004-m. *HCN*
Zeit zu 50% Umsatz	18 Min.	25 Min.	49 Min.	77 Min.

Aus diesen Resultaten sehen wir, dass die Giftwirkung von *HCN* auf die Platinkatalyse etwa zwanzigmal so gross ist, als auf die Hämasekatalyse. Jedoch hängt die Grössenordnung der Wirkung in hohem Masse von dem Platinpräparat ab. Nach Müller von Berneck wurde die Wirksamkeit von einem andern Platinpräparat durch 0·000001-molare *HCN* um die Hälfte vermindert, welcher Wert von derselben Grössenordnung ist, wie der oben für Hämase gegebene.

Giftwirkung von Anilin.

Versuche mit Anilin als Gift wurden insbesondere deshalb ausgeführt, weil Schär[2]) in einigen vorläufigen qualitativen Versuchen gefunden hat, dass Anilin die Blutkatalyse von H_2O_2 beschleunigt. Anilin ist bekanntlich ein Blutgift und hat, nach Bredig, auch eine Giftwirkung auf die Platinkatalyse. Aus meinen Versuchen geht hervor, dass Anilin im Gegensatz zur Beobachtung von Schär ein schwaches Gift für die Blutkatalyse des H_2O_2 ist. Die Resultate der Messungen sind folgende:

Konzentration des Anilins:	Ohne Zusatz:	0·001-mol.	0·0025-mol.
Zeit erforderlich zu 50% Umsatz	9·2 Min.	13 Min.	16 Min.

[1]) Über Cyanmethämoglobin, S. 44.

[2]) Bredig, Anorgan. Fermente, S. 85.

Die Giftwirkung auf die Platinkatalyse ist bedeutend grösser: schon unter dem Einflusse von 0·0002-molar. Anilin wurde die Konstante auf die Hälfte vermindert.

In seinen vorläufigen Versuchen über die Blutkatalyse des H_2O_2 hat Schär gewöhnlich grosse Giftmengen verwendet, und nach Bredig hat die alkalische Reaktion des grossen Anilinzusatzes (3 % Emulsion) wahrscheinlich die Katalyse des H_2O_2 beschleunigt.

14. Physiologische Bedeutung der „Superoxydasen".

Über die physiologische Bedeutung der Superoxydasen ist bis jetzt nichts Sicheres bekannt, und da diese Arbeit nicht im direkten Zusammenhange damit steht, sollen die jetzigen Ansichten darüber nur kurz zusammengefasst werden. Da die Superoxydasen fast immer im Organismus in Gemeinschaft mit andern Oxydasen vorkommen, und es ist wahrscheinlich, dass diese Stoffe einander in ihrer Tätigkeit unterstützen, so soll hier auch etwas über die Wirkungsweise der andern Oxydasen angeführt werden.

Wie gesagt, sind die Eigenschaften der verschiedenen Oxydasen[1]) nicht mit Sicherheit bekannt, so dass eine entgültige Klassifikation noch nicht möglich ist. Wir wollen vorläufig diejenigen Enzyme, die eine Blaufärbung von Guajaktinktur in Abwesenheit von H_2O_2 hervorrufen, als *α-Oxydasen*, diejenigen, die diese Bläuung nur in Anwesenheit von H_2O_2 hervorrufen, als *Peroxydasen* und die H_2O_2 zersetzenden Enzyme als *Superoxydasen* bezeichnen. Damit ist nicht gesagt, dass die oben erwähnten Eigenschaften nicht auch andern organischen Stoffen angehören können.

Bekanntlich werden einige sonst schwer oxydierbare Stoffe (Zucker, Fett u. s. w.) im Organismus anscheinend schnell und leicht oxydiert. Unter gewöhnlichen Umständen kann Luftsauerstoff solche Oxydationen nicht bewirken; wenn ihm diese Eigenschaft verliehen worden ist, sagen wir, dass der Sauerstoff „aktiviert" worden sei. In den letzten Jahren ist diese Frage der „Aktivierung" des Sauerstoffs durch Versuche von Engler[2]), Haber[3]), Manchot[4]) u. a. sehr gefördert worden. Im Laufe ihrer Versuche hat sich ergeben, dass während der Oxydation mit Luft-

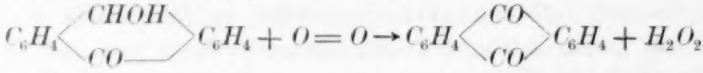
[1]) Oppenheimer, Fermente, S. 285—304. — Wender, Chemische Zeitung **20** u. **24**, Dezember 1902. — Gruss, Ber. d. d. botan. Ges. **16**, 129 (1898).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1669 (1897); **33**, 1103 (1900). — Zeitschr. f. anorgan. Chemie **29**, 1 (1901).

[3]) Diese Zeitschr. **35**, 81. 608 (1900); Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 441 (1901).

[4]) Über freiwillige Oxydation. Leipzig, Veit & Co., 1900.

sauerstoff häufig H_2O_2 oder andere Peroxyde entstehen. So fand Manchot[1]), dass Oxanthranol in alkalischer Lösung in der Luft quantitativ in Anthrachinon und H_2O_2 nach der Formel:



umgewandelt wird, und Engler[2]) fand, dass während der Oxydation von Pinen, Amylen u. s. w. komplexe organische Peroxyde entstehen. Sehr lehrreich in dieser Beziehung ist die von Baeyer[3]) gefundene Tatsache, dass Benzaldehyd durch Oxydation mit Luftsauerstoff Benzoylsuperoxyd, $C_6H_5CO.OOH$ gibt, welche Verbindung dann leicht ein Atom Sauerstoff an einen andern leicht oxydierbaren Stoff abgibt und in Benzoesäure übergeht. Das wesentliche bei diesen Versuchen ist die Aufnahme von einem ganzen Molekül Sauerstoff und die Bildung eines Peroxyds. Wenn das Peroxyd ein Atom Sauerstoff an den unveränderten Stoff selbst abgibt, wird dies „Autoxydation" genannt; in andern Fällen wird das Atom Sauerstoff an einen andern oxydierbaren Stoff übertragen. Engler[4]), auch Chodat und Bach[5]) sind der Meinung, dass diese intermediären Peroxyde Sauerstoff an andere leicht oxydierbare Körper abgeben und hierdurch in einfache normale Oxyde übergehen. Die Ansicht von Haber[6]), der sich besonders mit der Frage der „Autoxydation" beschäftigt hat, weicht etwas von der Ansicht Englers ab und stimmt wesentlich mit den ältern Anschauungen von Traube überein. Er sagt: „Der Sauerstoff lagert sich stets als ganzes Molekül an. Bei trockenen Prozessen lagert er sich an den oxydablen Körper an, bei den typischen nassen hingegen an zwei Wasserstoffionen, welche ihre Ladung abgeben, während zwei positive Ladungen von dem oxydablen Stoff aufgenommen werden."

In einem Falle von Autoxydation auf nassem Wege haben wir dann nach Haber die folgenden Gleichungen:

1. $O_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O$, 2. $M + O = MO$ und 3. $H_2O_2 + M = MO + H_2O$.

Wenn ein Stoff, der das H_2O_2 aufnehmen kann, vorhanden ist, dann geht die Reaktion (1) weiter, sonst nicht. Es ist noch zu erwähnen, dass Haber zu seinen Ansichten hauptsächlich auf elektrochemischem Wege gelangt ist.

[1]) Loc. cit.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1103 (1900).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1582 (1900).
[4]) Loc. cit., auch Zeitschr. f. anorgan. Chemie **29**, 1 (1901).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges **35**, 1275. 2466 (1902).
[6]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 441 (1900—1901).

Wir wollen jetzt diese Ansichten auf das Gebiet der pflanzlichen und tierischen Oxydationen[1]) übertragen. Schon im Jahre 1897 sprach Bach[2]) die Meinung aus, dass die Oxydationen im Organismus so ausgeführt werden, dass die α-Oxydasen mit dem Luftsauerstoff Peroxyde bilden, und dass diese Sauerstoff an die oxydierbaren Stoffe abgeben. Die jetzige Ansicht von Bach und Chodat[3]) über diesen Prozess und über die Rolle der im Anfange dieses Kapitels erwähnten Enzyme ist folgende: Sauerstoff wird von den α-Oxydasen auf leicht oxydierbare Körper übertragen. Hierbei bilden sich intermediäre Peroxyde, die durch die Peroxydasen aktiviert und zur Verbrennung schwer oxydierbarer Stoffe verwendet werden. Die Superoxydasen, die H_2O_2 zersetzenden Enzyme, sollen nach Chodat und Bach als Schutzmittel für das Protoplasma dienen, indem durch ihre Tätigkeit die Anhäufung von Peroxyden vermieden wird. Bei diesem Prozess wird chemische Energie in Wärme übergeführt. Diese Anschauungen sind, wie Bach und Chodat selbst hervorheben, nur vorläufige. In dieser Beziehung ist es augenscheinlich eine Frage von grosser Wichtigkeit, ob Peroxyde im Organismus sich nachweisen lassen, aber hierüber sind die Angaben sehr verschieden. Pfeffer, Bokorny u. a. haben kein H_2O_2 in lebenden Zellen finden können. Chodat und Bach[4]) behaupten, die Anwesenheit eines peroxydähnlichen Stoffes im Safte von Lathrea Squamosa nachgewiesen zu haben. Derselbe hat keine Wirkung auf Titanschwefelsäure, bläut jedoch Jodstärkepapier.

Loew[5]) hat die Ansicht ausgesprochen, dass die Superoxydasen nur als Schutzmittel gegen die Anhäufung von H_2O_2 wirken, und betont, dass H_2O_2 ein ziemlich starkes Protoplasmagift sei. Weil die Superoxydasen von fast allgemeinem Vorkommen im Organismus sind, ist er der Meinung, dass die während der Oxydation entstehenden Peroxyde sofort durch diese Enzyme zersetzt werden müssten, dass deshalb keine Oxydation durch die Vermittlung von Peroxyden möglich sei. Dagegen behaupten Chodat und Bach, dass diese zwei Vorgänge — Sauerstoffübertragung durch Vermittlung von Peroxyden und Zersetzung der Peroxyde durch die Superoxydasen — in verschiedenen Teilen der Zellen sich abspielen können.

Die von Loew[6]) vertretene Erklärung der Oxydationsvorgänge

[1]) Litteratur bis 1900: vergl. Oppenheimer, Fermente, 285—304.
[2]) Compt. rend. **124**, 951 (1897).
[3]) Loc. cit.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2466 (1902).
[5]) Katalase S. 41. [6]) Loc. cit. S. 45.

in lebenden Zellen ist, dass diese durch „Molekularschwingungen" des Protoplasmas veranlasst werden. Er schreibt: „By contact with the living protoplasm, however, they (Zucker, Fett u. s. w.) become capable of thus oxidizing themselves since the protoplasm imparts to their atoms such a state of motion that their affinities are loosened and they can take up Oxygen from the air without the Oxygen being previously activified." Diese Hypothese hat den Nachteil, dass sie einer Prüfung nicht zugänglich ist; sie hat viel Ähnlichkeit mit der von Liebig vertretenen „Erklärung" von Katalyse[1]) durch „Molekularschwingungen", welche die Entwicklung dieses Gebietes so lange verhindert hat. Die Ansichten von Bach und Chodat sind schon aus dem Grunde vorzuziehen, dass sie die Veranlassung zu weitern Versuchen geben.

Eine andere Möglichkeit ist, dass die Superoxydasen im Sinne der von Haber für Autoxydation aufgestellten Hypothese die Oxydationsvorgänge beschleunigen, indem durch ihre Tätigkeit das entstehende H_2O_2 immer zerstört wird. In einem Oxydationsvorgang folgender Art:

$$M + (\text{Sauerstoff}) + H_2O = MO + H_2O_2$$

wird also durch Zersetzung des H_2O_2 ein Fortschreiten der Reaktion von links nach rechts ermöglicht. Jedoch kann der Sauerstoff in dieser Gleichung nicht Luftsauerstoff sein, weil nach Loew[2]) die Superoxydasen allein fast keine Fähigkeit besitzen, Oxydationsvorgänge zu beschleunigen.

Noch ein Punkt möge hier erwähnt werden. Es ist vermutet worden[3]), dass der bei der Zersetzung der Peroxyde durch Superoxydasen entstehende Sauerstoff von den Peroxydasen aktiviert und zur Verbrennung schwer oxydierbarer Stoffe verwendet wird. Dass dieser Vorgang in Anwesenheit von Superoxydasen stattfinden kann, ist möglich, jedoch haben wir in Kapitel 2 dieser Arbeit gesehen, dass die Oxydation von H_2O_2 enthaltender Guajaktinktur durch Peroxydasen in der Abwesenheit von Superoxydasen vor sich geht. Es scheint deshalb, dass das H_2O_2 selbst ohne vorherige Zersetzung auf oxydierbare Stoffe durch Peroxydasen übertragen wird.

Wir können dann die folgende vorläufige Theorie der Oxydationen im Organismus aufstellen: Der Luftsauerstoff wird durch Vermittlung der Oxydasen auf die oxydierbaren Körper übertragen, wobei Oxyde und H_2O_2 entstehen nach der Gleichung von Haber:

$$M + (\text{Sauerstoff}) + H_2O = MO + H_2O_2.$$

Das Fortschreiten der Reaktion wird ermöglicht, indem das

[1]) Vergl. Ostwald, Katalyse S. 15.

[2]) Loc. cit. S. 37.

[3]) Vergl. Wender, Chemische Zeitung **20** u. **24**, Dezember 1902.

H_2O_2 schnell entfernt wird, was entweder durch Übertragung auf andere oxydierbare Körper unter Vermittlung der Peroxydasen oder durch Zersetzung durch die Superoxydasen erfolgen kann. Die Möglichkeit der Übertragung von Sauerstoff durch Vermittlung von Peroxyden in Anwesenheit von Superoxydasen ist offenbar eine Frage der Geschwindigkeit der beiden Reaktionen — der Zersetzung der Peroxyde durch die Superoxydasen und der Übertragung des Sauerstoffs auf einen oxydierbaren Körper. Es ist im Laufe dieser Arbeit gezeigt worden, dass die Zersetzung des H_2O_2 durch Hämase unter Umständen langsam vor sich geht.

Zwischen den oben angeführten Ansichten über die Rollen der Enzyme müssen weitere Versuche entscheiden.

Schliesslich möge betont werden, dass das Blut aller Wahrscheinlichkeit nach keine hervorragende Rolle in diesen Oxydationen spielt; es nimmt nur Teil daran insofern, als es lebende Zellen enthält. Der Sauerstoff wird in Verbindung mit Hämoglobin als Oxyhämoglobin durch den Organismus getragen, um an die Zellen, in welchen diese Oxydationsvorgänge sich abspielen, abgegeben zu werden.

Schluss.

1. Enzyme und gewöhnliche Katalysatoren.

Da wir im Laufe dieser Versuche das Verhalten eines Enzyms in vielen Hinsichten kennen gelernt haben, empfiehlt es sich, die Frage der Wirkung von Enzymen und von gewöhnlichen Katalysatoren unter Berücksichtigung der oben mitgeteilten Resultate wieder aufzunehmen. In diesem Falle können wir den Vergleich besonders gut ausführen, da wir die ganz entsprechenden Versuche von Bredig[1]) und seinen Schülern mit kolloidalem Platin zur Verfügung haben. Deshalb wollen wir in diesem Kapitel hauptsächlich die Wirkung von Hämase und von kolloidalem Platin auf H_2O_2 betrachten.

Was die allgemeine Frage betrifft, so muss immer betont werden, dass, während die meisten anorganischen Katalysatoren Kristalloide sind, die Enzyme sich aller Wahrscheinlichkeit nach in kolloidalem Zustande in der Lösung befinden. Jedoch hat sich im Laufe dieser Arbeit herausgestellt, dass, wenn man die für die Arbeit mit kolloidalen Substanzen nötigen Massregeln einhält (vergl. S. 279), kein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Reaktionen vorhanden ist. In verdünnten Lösungen folgt die Katalyse von H_2O_2 durch Hämase genau dem Massen-

[1]) Loc. cit.

wirkungsgesetze, und die in stärkern Lösungen beobachteten Abweichungen von den einfachen Gesetzen sind nicht grösser, als die bei vielen gewöhnlichen Katalysatoren beobachteten.

Ein zweiter Punkt von Wichtigkeit ist die in der Litteratur vielfach hervorgehobene Unvollkommenheit der Enzymreaktionen[1]) oder mit andern Worten, das Unwirksamwerden der Enzyme während der Reaktion. Es ist vor kurzem von Henri[2]) bewiesen worden, dass Invertin nach der Spaltung einer beträchtlichen Menge Zucker noch seine ursprüngliche Kraft besitzt, und dasselbe geht sofort aus den in Tabelle 3 angegebenen Zahlen hervor, wo gezeigt wird, dass Hämase, nachdem sie schon eine bedeutende Menge H_2O_2 zersetzt hat, noch genau dieselbe Wirksamkeit gegen H_2O_2 besitzt.

Was kolloidales Platin anbetrifft, so bestehen zwischen seiner Wirkung und derjenigen der Hämase verschiedene Analogien. Erstens finden sich beide in kolloidalem Zustande in der Lösung vor. Zweitens liegt, wie in dieser Abhandlung gezeigt worden ist, eine merkwürdige Ähnlichkeit in dem Reaktionsverlaufe der Katalyse von H_2O_2 vor. Drittens ist der Temperaturkoeffizient der Reaktion in beiden Fällen sehr klein, 1·5 für Hämase, 1·7 für Platin. Viertens werden in einigen Fällen die beiden Reaktionen durch dieselben Stoffe vergiftet, z. B. durch HCN und durch Anilin. Fünftens werden, wie aus den Messungen von Jacobson, resp. Bredig hervorgeht, die Reaktionen durch starke Lösungen von Natriumhydroxyd so beeinflusst, dass in beiden Fällen ein Maximum der Geschwindigkeit vorkommt.

Jedoch sind, wie zu erwarten, auch bedeutende Unterschiede vorhanden, so ist z. B. das Enzym durch Erhitzen leicht zerstörbar, Platin nur sehr langsam, und es ist im Laufe dieser Arbeit quantitativ bewiesen worden, dass die Wirkung von verschiedenen Körpern, Säuren, Natriumhydroxyd, Kaliumnitrat, auf die Enzymkatalyse eine ganz andere ist, als auf die Platinkatalyse.

Es muss betont werden, dass die analoge Beeinflussung der Reaktionen durch andere Stoffe in einigen Fällen darauf zurückzuführen ist, dass die Wirkung auf H_2O_2 ausgeübt wird. Die eigentümliche Wirkung von Natriumhydroxyd auf die beiden Reaktionen ist, wie wir schon gesehen haben, wahrscheinlich zum Teil dadurch bedingt, dass eine Verbindung zwischen H_2O_2 und Natriumhydroxyd stattfindet.

Wenn wir im Gegenteil finden, dass einige Stoffe fast keine Wirkung auf die Platinkatalyse ausüben, jedoch eine erhebliche auf die

[1]) Vergl. Tammann, loc. cit. [2]) Loc. cit.

Hämasekatalyse, so sind wir geneigt zu denken, dass z. B. im Falle von Säuren und $KClO_3$ die Wirkung hauptsächlich auf das Enzym ausgeübt wird. Was die Hemmung der beiden Reaktionen durch HCN und Anilin anbetrifft, so kann vorläufig nichts darüber gesagt werden. Diese Fragen werden später diskutiert werden, nachdem die Giftwirkungen von andern Körpern untersucht worden sind.

In den frühern Kapiteln ist nichts über die Ursachen der Beschleunigung der H_2O_2-Katalyse durch Hämase gesagt worden, weil die Versuche bis jetzt nicht viel Licht auf diesen Punkt geworfen haben. Es ist nicht unwahrscheinlich, nach andern Fällen von Katalyse zu schliessen, dass die Reaktion durch die Entstehung von labilen Zwischenstufen zwischen dem Enzym und dem H_2O_2 beschleunigt wird, aber ohne weitern Beweis dafür lohnt es sich nicht, diese Frage hier zu diskutieren. Es ist möglich, dass die während der Reaktion stattfindende Zunahme der Konstanten durch die allmähliche Entstehung einer oxydierten Zwischenverbindung bedingt ist, jedoch kann man, wie wir im Kapitel 7 gesehen haben, diese Zunahme auf andere Weise erklären.

Es ist zu hoffen, dass durch weitere Versuche, besonders mit „Giften", mehr Klarheit in diese wichtige Frage gebracht werden wird.

2. Zusammenfassung.

1. Das Wasserstoffsuperoxyd-zersetzende Enzym des Blutes ist vom Hämoglobin u. s. w. getrennt und in wässriger Lösung in ziemlich reinem Zustande hergestellt worden; es hat den Namen Hämase erhalten.

2. Es ist dadurch zum ersten Male mit Sicherheit bewiesen worden, dass das Hämoglobin nicht die aktive Substanz in der Katalyse von H_2O_2 durch Blut ist.

3. Es ist bewiesen worden, dass die Eigenschaft des Blutes, H_2O_2 zu zersetzen, nicht in Zusammenhang mit seiner Eigenschaft, Guajaktinktur zu bläuen, steht.

4. Es ist eine Methode ausgearbeitet worden, wodurch die Katalyse von H_2O_2 durch genügend reine und aktive Enzyme bequem und genau gemessen werden kann.

5. Durch Ausführung der Messungen bei 0° und Verwendung von sehr verdünnten H_2O_2-Lösungen ist es möglich, die Katalyse des H_2O_2 durch das Blutenzym zu messen, ohne dass die Reaktion durch gleichzeitige Oxydation des Enzyms durch H_2O_2 gestört wird.

6. Es wurde gefunden, dass die Hämasekatalyse des H_2O_2

in neutraler und saurer Lösung, auch in Anwesenheit von Salzen u. s. w. in erster Annäherung eine Reaktion erster Ordnung ist.

7. Es wurde gefunden, dass in verdünnten H_2O_2-Lösungen ($^1/_{300}$- bis $^1/_{1100}$-molar.) die Katalyse durch Hämase genau dem Massenwirkungsgesetze entspricht, gemäss der Gleichung:

$$-\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = k\, C_{H_2O_2}\, C_{\text{Enzym}}.$$

8. Erst in stärkern ($^1/_{100}$- bis $^1/_{300}$-molar.) Lösungen treten kleine Abweichungen von dem einfachen Gesetze ein, und zwar so, dass die Reaktion in den verhältnismässig verdünntern H_2O_2-Lösungen schneller vor sich geht.

9. Es wurde das Geschwindigkeitsverhältnis bei 0° und 10° untersucht und als Wert für 10° 1·5 erhalten.

10. Es wurde die Geschwindigkeit des Inaktivwerdens in wässriger Lösung bei den Temperaturen 45°, 55° und 65° untersucht.

11. Es wurde die Wirkung von Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure auf die Reaktion quantitativ untersucht und eine ausgesprochene Verzögerung konstatiert. Das Enzym ist durch die Säuren bei den von mir angewendeten Konzentrationen nicht dauernd verändert worden.

12. Es wurde die Wirkung von Natriumhydroxyd auf die Reaktion untersucht und eine spezifische Verzögerung ohne dauernde Änderung des Enzyms festgestellt.

13. Kaliumnitrat und Kaliumchlorat in sehr verdünnten Lösungen üben eine stark verzögernde Wirkung auf die Reaktion aus.

14. Anilin ist ein schwaches Gift für die Hämasekatalyse, *HCN* im Gegenteil ein sehr starkes.

15. Es ist hervorgehoben worden, dass zwischen der Wirkung von Enzymen und anorganischen Katalysatoren kein wesentlicher Unterschied zu bestehen scheint.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut zu Leipzig ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Ostwald, spreche ich für seine Anregung zu dieser Arbeit und die mir stets bereitwilligst erteilten Ratschläge meinen besten Dank aus. Ebenso bin ich den Herren Assistenten des genannten Instituts, Dr. Bodenstein und Dr. Böttger, und ganz besonders dem Subdirektor Herrn Dr. Luther zu grösstem Dank verpflichtet.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut,
Ostern 1903.

Über die Zersetzung des Kaliumchlorats
nebst einigen Beobachtungen
über die Zersetzung des Natriumchlorats und des Natriumperchlorats.

Von

Jon Scobai.

Inhalt:

1. Einleitung. — 2. Apparate und analytische Methode. — 3. Vorversuche. — 4. Kinetischer Teil. — 5. Einige Beobachtungen über die Zersetzung von Natriumchlorat und Natriumperchlorat. — 6. Schluss.

1. Einleitung.

Obgleich die Existenz des Kaliumchlorats schon von Hygins vorausgesehen und das Salz bereits 1788 von Berthollet[1]) beschrieben worden ist, sind doch Untersuchungen über seine Zersetzung durch Hitze erst viel später angestellt worden.

Der erste, der sich mit diesem Problem beschäftigt und dabei die Bildung von Kaliumperchlorat beobachtet hat, ist Sérullas[2]) gewesen. Zu dieser Entdeckung wurde er einerseits durch eine Arbeit des Grafen Stadion geführt, dem es gelungen war, Überchlorsäure und Chlordioxyd durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumchlorat bei niedern Temperaturen zu erhalten, anderseits hatte er selbst beobachtet, dass beim Kochen von konzentrierter Chlorsäure sich Überchlorsäure bildet. Bei seinen Versuchen erhitzte er die geschmolzene Masse des $KClO_3$ mässig, bis sie teigig geworden war, und fand bei der Analyse neben Kaliumchlorid 44 % $KClO_4$. Auch fand er, dass $KClO_4$ sich bei höhern Temperaturen als $KClO_3$ zersetzt, was ja schon in der Bildungsweise des $KClO_4$ implicite enthalten ist.

Während dieser Forscher von Zeit zu Zeit mit HCl auf das Vorhandensein von unzersetztem $KClO_3$ prüfte, zog es Liebig[3]) vor, das $KClO_3$ in einer Retorte zu erhitzen, bis die Hälfte des Sauerstoffs entwickelt war; bei der Analyse fand er 45 % $KClO_4$.

[1]) Journ. de Phys. **2**, 217. [2]) Ann. Chim. Phys. **46**, 323.
[3]) J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie **2**, 76.

Eine Reaktionsgleichung für diesen Vorgang ist zuerst von Graham aufgestellt worden. Er glaubt, dass bei der Zersetzung des Kaliumchlorats zwei Molekeln nach folgendem Schema zusammenwirken:

$$2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2.$$

Später erschien eine ausgedehnte Arbeit von Millon[1]) über die Sauerstoffverbindungen des Chlors, in welcher er sich auch mit der Zersetzung des $KClO_4$ und $KClO_3$ beschäftigt.

Indem er ganz reines $KClO_4$ erhitzte und die Zersetzungsprodukte aufsuchte, gelang es ihm, neben KCl $KClO_3$ in Kristallen zu isolieren. Diese Beobachtung führte ihn zu der Vermutung, dass das durch die Zersetzung des $KClO_3$ entstandene $KClO_4$ seinerseits wieder $KClO_3$ gibt, woraus folgt, dass man, um eine möglichst gute Ausbeute an $KClO_4$ zu erzielen, die Erhitzung des $KClO_3$ nicht zu lange fortsetzen darf.

Anstatt wie Liebig die Zersetzung von 100 g $KClO_3$ bis zu einer Entwicklung von 13 l Sauerstoff fortschreiten zu lassen, hielt er dieselbe schon bei einer Entwicklung von $9^1/_2$ l an, was ihm gestattete, 50 bis 53 % $KClO_4$ zu erhalten.

In der erwähnten Arbeit entwickelt Millon den Gedanken, dass alle Sauerstoffverbindungen des Chlors auf komplexe Verbindungen von $HClO_2$ und $HClO_4$ zurückzuführen sind. Auf Grund dieser Annahme stellte er Formeln auf, die den beobachteten Eigenschaften der Verbindungen, insbesondere ihrem leichten Übergange in $HClO_4$, Ausdruck geben sollten.

Nach dieser Hypothese muss das $KClO_3$, da es eine Verbindung von $KClO_4$ und $KClO_2$ ist, sich auch in diese beiden Bestandteile spalten, nach der Gleichung:

$$2\,KClO_3 = KClO_4 + KClO_2.$$

Die letztere Verbindung ist aber bei diesen hohen Temperaturen unbeständig und gibt Kaliumchlorid und Sauerstoff. Da nach dieser Gleichung 56 % $KClO_4$ entstehen müssten, so sprechen Millons Resultate für die Richtigkeit seiner Voraussetzungen.

Marignac[2]), der kurz nachher eine Abhandlung über die Zersetzung des $KClO_3$ veröffentlicht hat, fand, dass die relative Menge des gebildeten $KClO_4$ viel grösser ist, als es die vorhergenannten Forscher beobachtet hatten. Er stellte ungefähr 30 Versuche in verschiedenen Stadien der Zersetzung an, und auf Grund genauer Analysen zog er den Schluss, dass die Zersetzung in drei Stufen erfolge:

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **7**, 298.

[2]) Bibliothèque universelle de Genève **45**, 346. — Jahresbericht von J. Berzelius **24**, 192.

Im ersten Stadium, das bis zu einer Entwicklung von etwa 4·5 % Sauerstoff reicht, steigt die gebildete Menge des $KClO_4$ bis auf 65 %; im zweiten Stadium, bis zu einer Entwicklung von $8^1/_2$ %, verschwindet das $KClO_3$ fast vollständig, ohne dass jedoch das gebildete $KClO_4$ 66 % übersteigt; im dritten Stadium endlich zersetzt sich das Kaliumperchlorat in weitgehendem Masse.

Marignac fand auch, dass bei Gegenwart grösserer Mengen von KCl und $KClO_4$ Kaliumchlorat weniger $KClO_4$ liefert.

Alle diese Beobachtungen zusammen führten ihn zu dem Gedanken, dass, obwohl die Zersetzung des $KClO_3$ nicht durch eine einzige Gleichung sich darstellen lässt, so doch der Anfangsteil der Reaktion, weil noch wenig beeinflusst, Richtung und Wesen der Reaktion deutlich zeigt. Nach den Resultaten seiner Analysen würde folgende Gleichung den Vorgang wiedergeben:

$$3\,KClO_3 = 2\,KClO_4 + KCl + O.$$

Es ist demnach unmöglich, die Gleichung von Graham und Millon noch weiter aufrecht zu erhalten, die nur eine Umsetzung bis zu 56 % verständlich macht.

Mit der Zersetzung des $KClO_3$ hat sich auch Stas[1]) bei seinen „Untersuchungen über das Chlorid-, Chlorat-, Perchlorat- und Chloroplatinat des Kaliums“ beschäftigt.

Er bediente sich der Methode von Marignac und verwendete nur Substanz, die er nach einem besondern, teilweise unten beschriebenen Verfahren gereinigt hatte. Die Zersetzung dauerte 26 Stunden und wurde in einer inwendig polierten Platinretorte ausgeführt. Auf diese Weise erhielt er bis 60 % $KClO_4$.

Eine weitere Untersuchung über die Zersetzung reinen $KClO_3$ wurde viel später von Franz L. Teed[2]) ausgeführt. In seinen Arbeiten gab er an, dass $KClO_3$ sich nach der Gleichung zersetzt:

$$10\,KClO_3 = 6\,KClO_4 + 4\,KCl + 3\,O_2.$$

Bei vorsichtiger Erhitzung schien folgende Gleichung zutreffender zu sein: $$22\,KClO_3 = 14\,KClO_4 + 8\,KCl + 5\,O_2.$$

Sofort nach dem Erscheinen der Arbeit von Teed begannen Percy F. Frankland und John Dingwal[3]) auf Veranlassung von Professor Thorpe mit der Zersetzung des $KClO_3$ sich zu beschäftigen.

Eine Reihe von Versuchen über freier Flamme zeigte, dass, wenn

[1]) Oeuvres complètes **3**, 286.

[2]) Chem. N. **52**, 248; **53**, 56. — Chem. Centralbl. **17**, 66 u. 181.

[3]) Journ. Chem. Soc. 1887, 274. — Chem. Centralbl. 1887, 327. — Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 28. — Jahresberichte der Chemie 1887, 388.

diese Zersetzung nicht über die Entwicklung von 5 Gewichtsprozenten von der angewandten Substanz hinausgeht, die Reaktion sich durch folgende Gleichung wiedergeben lässt:

$$8\,KClO_3 = 5\,KClO_4 + 3\,KCl + 2\,O_2.$$

Indem die genannten Forscher die Reaktion weiter fortschreiten liessen, gelangten sie zu einer Gleichung, die die Mitte hält zwischen der vorher angeführten und der Gleichung von Teed mit 10 Molekeln $KClO_3$.

Andere Versuche bei der Temperatur des siedenden Schwefels führten zu dem Resultat, dass, wenn die Menge des entwickelten Sauerstoffs ein wenig grösser ist als im vorigen Fall, die Zersetzung der Gleichung mit 10 Molekeln $KClO_3$ folgt; bei grössern Mengen Sauerstoff werden die Gleichungen komplizierter.

Ein weiterer Versuch mit einem Gemisch von $KClO_3$ und Glaspulver entsprach der Gleichung:

$$2\,KClO_3 = KCl + O_2 + KClO_4.$$

Frankland und Dingwal ziehen den Schluss, dass für den Fall nicht sehr weitgehender Reaktion der Vorgang sich durch die Gleichung mit 8 Molekeln ausdrücken lässt, während mit fortschreitender Zersetzung die Reaktion sich immer mehr der Gleichung mit 2 Molekeln nähert.

Diese Arbeiten sind die bedeutendsten, die bisher über die Zersetzung des reinen $KClO_3$ ausgeführt worden sind. Bevor ich zur Mitteilung meiner Resultate übergehe, sei über die Veranlassung zur vorliegenden Arbeit kurz einiges mitgeteilt.

Es ist schon mehrfach beobachtet worden, dass Kaliumchlorat geschmolzen werden kann, ohne Sauerstoff zu entwickeln.

Die erste Angabe hierüber habe ich in der Abhandlung Mitscherlichs[1]: „Über die chemische Verwandtschaftskraft," gefunden.

Später beobachtete Stas[2]) dieselbe Erscheinung und drückt sich in folgender Weise aus: „Das Kaliumchlorat kann geschmolzen und in geschmolzenem Zustande erhalten werden, ohne Sauerstoff abzugeben."

Herr Professor Ostwald bestätigte bei Gelegenheit einer nicht veröffentlichten Arbeit über Verbindungsgewichte diese Beobachtung, fand aber gleichzeitig, dass das geschmolzen gewesene Produkt Chlorkalium enthält, da es mit Silbernitrat in saurer Lösung alsbald einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber gibt. Diese Tatsache führte ihn zu

[1]) Sitzungsber. der Berliner Akad. 1841, 62. — Ann. Chim. Phys. (3) **7**, 6.
[2]) Oeuvres complètes **1**, 402.

der Vermutung, dass ein Gleichgewicht zwischen KO_4Cl, KCl und $KClO_3$ bei niedern Temperaturen möglich sei.

Auf einen Vorschlag von Herrn Professor Ostwald unternahm ich es zu untersuchen, ob ein solches Gleichgewicht tatsächlich vorliegt; zugleich richtete ich mein Augenmerk auf die Geschwindigkeit der Zersetzung.

2. Apparate und analytische Methode.

Im Anfang meiner Untersuchung verwendete ich Zersetzungsgefässe aus verschiedenem Glase und machte dabei die Wahrnehmung, dass in gewöhnlichen Glasgefässen die Zersetzung rascher erfolgt als in solchen aus Jenaer Glas, was mich veranlasste, behufs übereinstimmender Versuchsbedingungen im Verlauf der weitern Arbeit nur Gefässe von der letztern Art zu gebrauchen.

Ein Teil der Vorversuche wurde in kleinen Kölbchen von 50 ccm Inhalt ausgeführt. Vor dem Gebrauch wurden dieselben mehrere Male mit geschmolzenem $KClO_3$ behandelt und hierauf sorgfältig gewaschen und getrocknet.

Der grösste Teil der Vorversuche, sowie alle Versuche der eigentlichen Arbeit, wurden in Röhren aus Jenaer Glas angestellt, die 30 cm lang und 1·5 cm weit waren. Die Reinigung geschah in derselben Weise wie bei den Kölbchen.

Mit offenen Röhren zu arbeiten, wie es Marignac getan hat, schien mir nicht ratsam, da der entwickelte Sauerstoff möglicherweise kleine Teilchen der Substanz mitreisst. Ebenso hielt ich es für bedenklich, das offene Ende nach dem Beispiele von Frankland und Dingwal mit Glaswolle zu verstopfen, da infolge deren Sprödigkeit leicht Fasern bei Erschütterungen in die geschmolzene Masse herabfallen können. Ich verstopfte darum meine Röhren regelmässig mit Asbest, der mit HCl und Königswasser gereinigt worden war.

Anfangs führte ich den Asbest bis dicht an die Substanz, erhielt aber unter diesen Bedingungen keine übereinstimmenden Resultate. Dies wird begreiflich, wenn man bedenkt, dass Asbest eine Varietät von Tremolit ist, welcher aus Calciumsilikat, Magnesiumsilikat und Eisensilikat besteht, die katalytische Einflüsse ausüben können. Es wurde darum nur der oberste Teil des Gefässes mit einer 10 cm langen Schicht angefüllt; da aber trotzdem zuweilen Flüssigkeitstropfen bis an diese Schicht spritzten, so schaltete ich noch einen kurzen, einseitig geschlossenen Glascylinder dazwischen, der die Glaswände berührte und mittels eines 10 cm langen, oben rechtwinklig umgebogenen Fortsatzes am Rand der Röhre hing. Der Raum zwischen dem Fortsatz und der

Gefässwand wurde mit Asbest angefüllt. Durch diese Anordnung wurde der Kontakt zwischen $KClO_3$ und Asbest vollständig vermieden.

Um etwaige Einflüsse der Gefässwand auszuschalten, bezw. konstant zu machen, habe ich für quantitative Versuche lediglich solche Röhren verwendet, die längere Zeit hindurch für vorläufige Versuche gedient hatten; solche Röhren haben untereinander keine Abweichungen gezeigt.

Für die Vorversuche mit Kölbchen benutzte ich als Thermostat ein Bad aus dem eutektischen Gemenge von Natriumnitrat und Kaliumnitrat. Dieses Gemisch wurde in einen gusseisernen Topf gebracht; in einigem Abstande war derselbe mit Eisenblech umhüllt, welches mit Asbestpappe bedeckt wurde; das Gefäss wurde mit einem grossen Brenner erhitzt. Dieser Apparat, obgleich ziemlich primitiv, gestattete mir doch, die Temperatur durch Regulierung der Gaszufuhr für eine Zeit von 8—9 Stunden täglich innerhalb $1-2^0$ konstant zu halten.

Da die Handhabung des beschriebenen Bades ziemlich umständlich ist, so baute ich für weitere Versuche einen Luftbadthermostat, welcher mir für Vorversuche bei höhern Temperaturen sehr geeignet erscheint.

Derselbe besteht aus drei konzentrischen Cylindern von Eisenblech in Abständen von 2 cm. Der Durchmesser des innern Cylinders beträgt ungefähr 10 cm. Durch den Deckel sind vier eiserne, unten zugelötete Rohre von 20 cm Länge und 2 cm Weite geführt; in den innern Cylinder ragt ein Bunsenbrenner; zwischen diesem und den vier Röhren sind zwei Drahtnetze angebracht. Die Verbrennungsgase steigen im innern Cylinder in die Höhe und dringen durch oben angebrachte Öffnungen in den zweiten Cylinder, wo sie sich abwärts bewegen und durch unten befindliche Öffnungen in den äussersten Cylinder treten, wo sie wieder aufsteigen und durch einige Öffnungen ins Freie gelangen. Der ganze Apparat ist mit Asbestpappe oder mit Aluminiumblech umkleidet. Für die Regulierung bediente ich mich eines Luftregulators[1]), dessen Luftgefäss sich in einer der vier Röhren befand.

Selbstverständlich kann man mit diesem Apparat, der von den barometrischen Schwankungen abhängig ist und keinen Rührer besitzt, nur eine annähernde Konstanz der Temperatur erzielen.

Für die Vorversuche mit Röhren und für alle quantitativen Messungen habe ich mich eines Bleibadthermostaten von Herrn Dr. Bodenstein[2]) bedient.

---

[1]) Hand- und Hilfsbuch, S. 89.

[2]) Diese Zeitschr. **30, 113** (1899). — Gasreaktionen in der chemischen Kinetik, S. 127.

Derselbe besteht aus einem gusseisernen Topfe, mit Blei gefüllt, der sich in einem Perrotofen befindet. An dem obern Teil des Topfes ist ein Hebel angebracht, der sich mittels einer Schraube auf einen Porzellanstab stützt. Die Bewegungen, die aus der ungleichen Wärmeausdehnung des Eisens und des Porzellans resultieren, werden durch Hebel nach einem Glasgefäss übertragen, das umgekehrt wie eine hydraulische Presse konstruiert ist und eine Verzehnfachung der Verschiebung ermöglicht. Eine Abwärts- oder Aufwärtsbewegung des Kolbens bewirkt eine entsprechende Verschiebung der Quecksilberhöhe, wodurch die Gaszufuhr abwechselnd abgeschnitten oder wieder geöffnet wird. Mit dieser Vorrichtung lässt sich die Temperatur bis zu 700° innerhalb eines Grades konstant erhalten.

Das Blei des Thermostaten wurde durch eine Flügelschraube in Bewegung gehalten, die durch einen Elektromotor angetrieben wird. Durch den Deckel des Bades treten acht eiserne, unten zugeschweisste Röhren von 20 cm Länge und 2 cm Weite; sieben von diesen dienen zur Aufnahme der Glasröhren, die achte zur Einsenkung des Thermometers.

Die Temperatur wurde durchgängig bestimmt mittels eines Thermometers von W. Niehls-Berlin, das unter CO_2-Druck gefüllt war und eine Messung bis 550° gestattete. Dasselbe wurde von Zeit zu Zeit mit einem andern gleichartigen Thermometer verglichen, das in der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft worden war.

Gehen wir nun zu der in dieser Arbeit gebrauchten analytischen Methode über.

Bekanntlich zersetzt sich $KClO_3$ in O, KCl und $KClO_4$. Die Menge des $KClO_3$, von der wir ausgegangen sind, kennen wir durch Wägung; durch eine zweite Wägung nach beendigter Reaktion erfahren wir die Menge des entwickelten O; es fehlt also noch die Bestimmung des KCl und $KClO_3$, woraus dann die Menge des Kaliumperchlorats durch Differenz leicht gefunden wird.

Zur Bestimmung des $KClO_3$ und KCl haben die verschiedenen Forscher, die sich mit der Zersetzung des $KClO_3$ beschäftigt haben, zwei verschiedene Wege eingeschlagen; einige, wie Marignac und Teed, bestimmen nur das KCl unmittelbar, während sie die Menge des $KClO_3$ aus dem Gewichtsverlust der Substanz und aus der Menge des KCl berechnen. Andere, wie Potilitzin, Frankland und Dingwal bestimmen beide Stoffe unmittelbar, was natürlich bedeutend sicherer und zuverlässiger ist.

Auch bei meinen Messungen wurden KCl und $KClO_3$ beide un-

mittelbar bestimmt, nur erschienen mir die Methoden der letztgenannten Forscher bei der Bestimmung des $KClO_3$, Erhitzung mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure oder Reduktion mit Hilfe eines Kupfer-Zinkelementes, zu umständlich, weshalb ich eine kürzlich von Carnot[1]) angegebene einfachere Methode anwandte.

Er bestimmt jede von den drei Substanzen KCl, $KClO_4$ und $KClO_3$ unmittelbar in folgender Weise: In einem Teil des Gemisches wird das KCl nach der Methode von Volhard bestimmt. Zur Ermittlung des $KClO_3$ wird ein aliquoter Teil der Lösung zu KCl reduziert. Die Reduktion führt er in der Weise aus, dass er die zu analysierende Lösung mit der zwanzigfachen Menge $FeSO_4$ oder Mohrschem Salz als der vermuteten Menge Kaliumchlorat versetzt, die Lösung mit H_2SO_4 schwach ansäuert und einige Zeit bis nahe zum Sieden erhitzt, während zugleich aus einem Tropftrichter ein Gemisch von H_2SO_4 und Wasser ($5\,H_2SO_4 : 15\,H_2O$) langsam einfliesst. Hierauf wird das KCl titriert, was die Berechnung des $KClO_3$ erlaubt. Zur Bestimmung des $KClO_4$ mischt er einen Teil der getrockneten Substanz mit der fünffachen Menge Sand, bringt die Mischung auf den Boden eines Platintiegels, schichtet darüber eine 1—2 cm dicke Sandschicht und erhitzt über dem Bunsenbrenner.

Da die Genauigkeit der beschriebenen Methode gesprächsweise von verschiedenen Seiten angezweifelt wurde, so haben Herr Dr. Calvert und ich eine Reihe Versuche an Gemischen von KCl, $KClO_3$ und $KClO_4$ angestellt, und zwar mit dem Resultat, dass dieselbe hinreichende Genauigkeit bietet.

Obgleich bei meinen Versuchen das $KClO_4$ nicht direkt bestimmt wurde, so geht doch aus einigen Versuchen, die ich zur Prüfung der geschilderten Methode angestellt habe, deutlich hervor, dass es bei der Erhitzung des $KClO_4$ empfehlenswerter war, statt des Platintiegels ein Glasrohr, wie oben für die Zersetzung des $KClO_3$ beschrieben, anzuwenden, da hierdurch eine Verflüchtigung des KCl vollständig vermieden würde.

Ich möchte noch hinzufügen, dass ich bei der Bestimmung des Kaliumchlorids nach Volhard die Lösung mit dem Niederschlage bis zur vollständigen Absetzung digeriert habe; darauf wurde filtriert und die Titration vorgenommen, da sonst, wie C. Knüpffer[2]) im hiesigen Institut gezeigt hat, kaum gute Resultate zu erzielen sind.

---

[1]) Compt. rend. **122**, 452.

[2]) Diese Zeitschr. **26**, 266 (1898). — Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 544.

3. Vorversuche.

Es ist schon längst bekannt, dass $KClO_3$ unter der Einwirkung des MnO_2, CuO u. s. w. (Döbereiner) nur in KCl und O zerfällt, und dass, wie zuerst Mitscherlich[1]) in seiner Arbeit: „Über die chemische Zersetzung und Verbindung mittels Kontaktsubstanzen," experimentell gezeigt hat, die Zersetzung in diesem Falle bei viel niedrigerer Temperatur stattfindet.

Seitdem sind eine Anzahl Arbeiten hierüber veröffentlicht worden, in deren Beschreibung ich mich hier natürlich nicht einlassen kann.

Der starke Einfluss von Katalysatoren zeigte aber deutlich, dass man bei der Untersuchung der Zersetzung des $KClO_3$ bei hohen Temperaturen mit möglichst reiner Substanz arbeiten muss, da sonst die Richtung der Reaktion geändert wird.

Eine Methode zur Herstellung völlig reinen $KClO_3$ wurde von Stas[2]) gelegentlich seiner Feststellung des Gewichtsverhältnisses zwischen Ag und KCl angegeben.

Ich habe mich seiner Methode bedient, soweit sie die vollständige Entfernung von Kupfer, Silber, Mangan, Eisen, Aluminium und des grössten Teiles von Silicium, Natrium und Calcium, die in der Substanz enthalten sein könnten, betrifft; der andere Teil der Methode, der die Abscheidung von Spuren von Calcium, Silicium und Natrium bezweckt, konnte unberücksichtigt bleiben, da ich mit Glasgefässen arbeiten wollte.

Um Arbeit zu sparen, ging ich nicht, wie Stas, von käuflichem $KClO_3$ aus, sondern von gut gereinigtem $KClO_3$, wie es die Firma Kahlbaum unter der Bezeichnung „reines $KClO_3$" in den Handel bringt.

Die Reinigung selbst gestaltete sich folgendermassen: Ich löste das Salz in Wasser und filtrierte die Lösung, erhitzte dann auf 100° und fügte ganz verdünnte Kaliumsulfhydridlösung hinzu. Dann liess ich die Lösung rasch erkalten, dekantierte und trennte Flüssigkeit und Niederschlag mit Hilfe der Saugpumpe. Die Kristalle wurden auf dem Filter zunächst mit Eiswasser gewaschen, dem ein wenig Kaliumsulfhydrid zugesetzt war, und hierauf mehrere Male mit Eiswasser.

Mit so dargestelltem $KClO_3$ habe ich eine Reihe von Versuchen zwischen 360—455° ausgeführt, um zu sehen, wie gross der Verlust an Sauerstoff ist, und wie stark demgemäss das $KClO_3$ sich zersetzt.

Diese Versuche wurden in kleinen Kölbchen ausgeführt, die in der im vorigen Kapitel beschriebenen Weise gereinigt worden waren. Die

[1]) Sitzungsberichte der Berliner Akademie 1841, 379.
[2]) Oeuvres complètes 1, 350 und 3, 280.

Substanz wurde in das gewogene Kölbchen gebracht, bis zu $1^1/_2$ Stunde bei 150° getrocknet und sodann erkalten gelassen, worauf die Substanz zum zweiten Male gewogen wurde. Die so behandelten Kölbchen beschwerte ich mit Eisenstücken und brachte sie in das Bad, das aus geschmolzenem $NaNO_3$ und KNO_3 bestand. Nachdem die Kölbchen eine festgesetzte Zeit im Thermostaten geblieben waren, wurden sie herausgenommen, nach erfolgter Erkaltung gewaschen, getrocknet und wieder gewogen; die Gewichtsdifferenz gab mir die Menge des entwickelten Sauerstoffs.

Die Versuchsresultate sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten.

Die in Tabelle 1 enthaltenen Resultate wurden mit offenen Kölbchen erhalten; die in Tabelle 2 wiedergegebenen Versuche wurden mit Kölbchen ausgeführt, in deren Hals eine 4—5 cm lange Schicht von gereinigtem Asbest gebracht wurde.

Tabelle 1.

Temperatur	Gebrauchte Substanz	Gefundene Differenz	Differenz auf 5 g bezogen	Erhitzungszeit
360°	4·7643	0·0016	0·0017	Nur bis zur Schmelzung erhitzt und sofort erkaltet
360	6·7303	0·0036	0·0027	2 Stunden
360	5·8074	0·0041	0·0035	3 „
360	6·0109	0·005	0·0042	4 „
370	7·2835	0·0035	0·0024	$^1/_2$ Stunde
390	6·3735	0·0063	0·0049	1 „
420	6·9625	0·0139	0·01	$^3/_4$ „

Tabelle 2.

Temperatur	Gebrauchte Substanz	Differenz auf 5 g bezogen	*KCl* auf 5 g bezogen	Stunden
455°	4·4921	0·0249	0·068	1
„	5·2015	0·0433	0·1216	2
„	5·0907	0·0596	0·185	3
„	5·0322	0·1042	0·318	4
„	4·9942	0·1213	0·426	5
„	4·9244	0·1328	0·499	6
„	5·321	0·1532	0·560	9

$KClO_3$ liefert, wie erwähnt, bei der Zersetzung Kaliumperchlorat, *KCl* und Sauerstoff, dessen Menge um so kleiner ist, je niedriger die Temperatur ist. Für das Studium seiner Zersetzung ist es also nötig, lediglich das Verhalten des Kaliumperchlorats zu kennen, da das Kaliumchlorid bei den in Betracht kommenden Temperaturen beständig ist.

Bei höheren Temperaturen zerfällt $KClO_4$ in *KCl* und Sauerstoff;

bei niedern Temperaturen liefert es neben KCl und O eine Zwischenstufe, die nichts anderes sein kann als $KClO_3$.

Der erste, der diese Tatsache beobachtet hat, ist Döbereiner gewesen. Dann hat Millon, wie schon erwähnt, das $KClO_3$ aus dem Reaktionsgemisch tatsächlich isoliert.

Marignac[1]), der die Zersetzung von $KClO_4$ quantitativ untersucht hat, ist der Meinung, dass dasselbe vollständig in KCl und O zerfällt; zugleich beobachtete er allerdings, dass konzentrierte H_2SO_4 eine Gelbfärbung hervorruft, welche nicht intensiver war als der Farbton, den ein Gemisch von 1000 Teilen $KClO_4$ mit einem Teile $KClO_3$ zeigt.

Mit derselben Frage haben sich später Franz L. Teed, sowie Frankland und Dingwal[2]) beschäftigt. Die letztern haben die Zersetzung in verschiedenen Stadien beobachtet und bestätigt, dass die Menge des gebildeten $KClO_3$ um so kleiner ist, je weiter die Reaktion fortschreitet. Auch haben dieselben das $KClO_3$ durch fraktionierte Kristallisation isoliert. In einer andern Reihe von Versuchen mit sehr reinem $KClO_4$ zeigten die genannten Forscher, dass bis zu einer Entwicklung von 7—8 % Sauerstoff (auf das Gesamtgewicht bezogen) der Vorgang der Gleichung folgt:

$$7\,KClO_4 = 2\,KClO_3 + 5\,KCl + 11\,O_2.$$

Alle diese Versuche wurden bei höhern Temperaturen über freier Flamme ausgeführt, mit Ausnahme eines Versuches von Frankland und Dingwal, der bei der Temperatur des siedenden Schwefels angestellt wurde. Bei dieser letztern Temperatur beobachteten sie nur eine geringe Zersetzung.

Da ich das Verhalten von $KClO_4$ bei noch tiefern Temperaturen kennen lernen wollte, führte ich eine Anzahl Versuche zwischen 390° und 420° aus; bei einigen dieser Experimente habe ich nur qualitativ auf die Gegenwart von Chlorionen und Chlorsäureionen geprüft; bei andern habe ich ausserdem den Verlust an Sauerstoff bestimmt. Die Reinigung des $KClO_4$ geschah in derselben Weise, wie die von Kaliumchlorat. Mit der gereinigten Substanz führte ich die folgenden Versuche aus:

Ich brachte zwei Röhren mit 5 g Substanz in den Thermostaten von Herrn Dr. Bodenstein, der auf 420° gehalten wurde. Nach fünf Tagen nahm ich die Röhren heraus und löste den Inhalt der beiden zusammen in Wasser. Ein Teil der Lösung wurde mit konzentrierter

[1]) Bibliothèque universelle de Genève **45**, 353.

[2]) Journ. Chem. Soc. **1887**.

HCl gekocht, wobei sich geringe Mengen Cl zeigten, was auf die Anwesenheit von Chlorat schliessen liess. Ein anderer Teil gab, mit $AgNO_3$ versetzt, einen kleinen Niederschlag, es waren also auch Chlorionen zugegen.

Bei einem anderen Versuch erhitzte ich einige Gramm $KClO_4$ vier Tage bei 390° und untersuchte in gleicher Weise auf Chlorsäureionen und Chlorionen. Dabei fand ich nur eine Spur von Chlorid und kein Chlorat.

Weitere drei Versuche stellte ich bei 390°, 395° und 411° an; die gewonnenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle verzeichnet.

Tabelle 3.

Temperatur	Stunden	Gebrauchte Substanz	Entwichener O	Menge des O auf 5 g bezogen
390°	96	5·2776	0·0088	0·0083
395	168	5·1889	0·0217	0·0209
411	90 18′	5·1460	0·0262	0·0255

Die wässrige Lösung des Inhalts des ersten Rohres gab mit $AgNO_3$ nur Spuren eines Niederschlags; mit HCl kein Chlor, also war kein Chlorat vorhanden.

Die Daten für das zweite Rohr (395°) sind: keine Chlorionen und keine Chlorationen. Endlich das dritte Rohr: geringe Trübung mit $AgNO_3$ und keine Chlorationen.

Kurz gesagt, ergibt sich aus meinen Versuchen, dass in der geschilderten Weise hergestelltes $KClO_3$ in Gefässen aus Jenenser Glas auf nicht zu hohe Temperaturen erhitzt, nur einen geringen Gewichtsverlust erleidet, ferner, dass das $KClO_4$ bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Schwefels sich sehr wenig zersetzt, und dass die Bildung von Chlorat aus $KClO_4$ ungefähr bei 420° beginnt.

Alle diese Tatsachen, die unter den herrschenden Bedingungen beobachtet wurden, zeigten zusammengenommen, dass bei Temperaturen, die niedriger sind, als die bisher bei der Untersuchung der Zersetzung von $KClO_3$ angewandten, möglicherweise sich Gleichgewichtszustände einstellen können zwischen $KClO_4$, $KClO_3$ und KCl.

Zu Beginn meiner Untersuchung glaubte ich, dass die Zersetzung des $KClO_3$ nur in einer Richtung erfolge. Die geringen Mengen Sauerstoff, die bei der Zersetzung entstanden, schrieb ich dem Einfluss der unvermeidlichen Verunreinigungen zu und hoffte, bei bestimmter Temperatur, nach längerer Zeit, ein Gleichgewicht zu beobachten, das der Gleichung entspräche:

$$4\,KClO_3 \rightleftarrows KCl + 3\,KClO_4.$$

Zu diesem Zweck machte ich Versuche bei 420, 390 und 395°; bei einiger dieser Versuche, angestellt bei 420°, sammelte ich den entwickelten Sauerstoff.

Wenden wir uns zuerst zu den Versuchen bei 420°. Zunächst nahm ich ein Rohr, das 5·5934 g $KClO_3$ enthielt. Das Rohr wurde am offenen Ende ausgezogen, umgebogen und durch einen dickwandigen Schlauch und ein Glasrohr mit einem Gassammler nach Bleier[1]) verbunden.

Das Rohr wurde sieben Stunden im Thermostaten bei 420° gelassen. Aller Stunden beobachtete ich die Temperatur, den Barometerdruck und das Gasvolum. Die folgende Tabelle 4 giebt eine Zusammenstellung der Resultate.

Tabelle 4.

Stunden	Temperatur des Wassermantels	ccm O	Stunden	Temperatur des Wassermantels	ccm O	Barometer
1	20·4	14·1	5	20·8	36·98	76·2
2	20·6	21·3	6	21·3	40	„
3	20·5	27·6	7	22·05	43·5	„
4	20·5	32·6	—	—	—	„

Da bei dem angeführten Versuche die Reaktion nicht weit genug gegangen war, nahm ich zwei ebenso vorbereitete Röhren, verband jede mit einem Gassammler nach Bleier und liess sie 95 Stunden lang im Thermostaten. Die Röhren wurden nach der Herausnahme aus dem Thermostaten gewogen; die Gewichtsdifferenz gab die Menge des entwickelten Sauerstoffs. Der Vergleich der so erhaltenen Zahlen mit den aus dem Volumen berechneten Werten ergab nur sehr geringe Differenzen.

Die Resultate sind in der Tabelle 5 verzeichnet.

Zu erwähnen ist noch, dass die Substanz bei 420° fast drei Tage im geschmolzenen Zustande bleibt, worauf Erstarrung infolge des gebildeten KCl und Kaliumperchlorats eintritt.

Um die fernere Entwicklung von O zu beobachten, habe ich ein Rohr mit 5·1169 g $KClO_3$ sechs Wochen lang auf dieser Temperatur gehalten. Von Zeit zu Zeit wurde das Rohr gewogen; die Wägungen ergaben, dass das $KClO_3$ sich immer weiter, und zwar mit abnehmender Geschwindigkeit zersetzt, wie Tabelle 6 zeigt.

Bei den Versuchen, die ich bei 390° ausführte, wurden die Röhren vor und nach den Versuchen gewogen; die Differenz gab die Sauerstoffmenge. Nach Beendigung der Erhitzung wurde die Substanz auf

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 260 u. 1761; **30**, 3123.

den Gehalt an KCl analysiert. Tabelle 7 enthält die gewonnenen Resultate.

Tabelle 5.

Erstes Rohr			Zweites Rohr		
Stunden	Temperatur des Wassermantels	ccm O	ccm O	Temperatur des Wassermantels	Barometer
1	20·81	11·3	12·5	21·2	76·1
2	20·8	16·5	17·64	21·1	76·05
3	20·6	20·9	23·08	20·9	76
4	20·64	24·6	26·8	20·9	76
5	20·7	28·1	30·34	20·95	76
6	20·65	32·7	34·9	20·85	76
22	20·55	62·2	63·9	20·9	75·9
23	20·84	63·8	65·5	21·17	75·9
25	21·15	67·1	69·05	21·4	75·9
70	21	115·94	123·35	21·3	75·1
72	21·3	116·9	124·4	21·5	75·13
95	21·9	117·9	125	22·45	75·9

Gebrauchte Substanz	5·0728 g	Gebrauchte Substanz	5·0534 g
Rohr + $KClO_3$ + Asbest	116·8228	Rohr + $KClO_3$ + Asbest	116·3633
Nach 95 Stunden	116·6407	Nach 95 Stunden	116·1728
Abnahme	0·1821	Abnahme	0·1905
Das Gewicht des O	0·1517	Das Gewicht des O	0·1604
Differenz	0·0304	Differenz	0·0301

Tabelle 6.

Tage	Entwickelter Sauerstoff	Tage	Entwickelter Sauerstoff
10	0·3448	23	0·3790
12	0·3590	26	0·3816
13	0·3617	32	0·4162
15	0·3685	42	0·4389
18	0·3743	45	0·4466

Tabelle 7.

Tage	Gebrauchte Substanz	Differenz auf 5 g bezogen	KCl auf 5 g bezogen
2	5·2511	0·0441	0·0938
3	5·3288	0·0689	—
6	5·2814	0·1029	0·3192
11	5·3188	0·1705	0·4851

Bei 395° machte ich einen Versuch in umgekehrter Richtung, indem ich von $KClO_4$ und KCl ausging.

Das Rohr, welches 3 g $KClO_4$ und 3 g KCl enthielt, wurde acht Tage bei 395° erhitzt. Die Substanz blieb ungeschmolzen. Der Rohrinhalt wurde in Wasser gelöst und ein Teil davon mit konzentrierter

HCl gekocht; das Ausbleiben jeder Chlorentwicklung bewies, dass kein Chlorat entstanden war.

Diese Versuche zeigen, dass die Entwicklung von Sauerstoff immer weiter geht, und also kein Gleichgewicht in dem von mir vermuteten Sinne vorliegt.

Wie aus den weiter unten mitgeteilten Versuchen hervorgeht, erfolgen in der sich zersetzenden Schmelze des $KClO_3$ zwei unabhängige Reaktionen nebeneinander, die sich durch folgende Gleichungen wiedergeben lassen:

1. $4\,KClO_3 = KCl + 3\,KClO_4$
2. $KClO_3 = KCl + 3\,O.$

Da nach Gleichung 2 gasförmiger Sauerstoff von der Schmelze abgeschieden wird, so lehrt eine flüchtige Überlegung, dass, um bei bestimmter Temperatur einen Gleichgewichtszustand herzustellen, ein bestimmter (jedenfalls sehr bedeutender) Gasdruck des Sauerstoffs angewendet werden müsste. Weil unter diesen Bedingungen die Ausführung der Versuche mit grossen Schwierigkeiten verbunden gewesen wäre, verzichtete ich auf eine weitere Untersuchung nach dieser Richtung hin.

4. Kinetischer Teil.

In dem vorigen Kapitel habe ich gezeigt, dass auch bei niedern Temperaturen die Zersetzung des Kaliumchlorats, wenigstens unter den gewählten Versuchsbedingungen, eine vollständig verlaufende Reaktion bildet. Man kann demnach den Reaktionsverlauf, wenn n Molekeln an der Zersetzung beteiligt sind, durch eine Geschwindigkeitsgleichung folgender Form:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

ausdrücken, wo $\frac{dx}{dt}$ die Reaktionsgeschwindigkeit, k der Geschwindigkeitskoeffizient und $a-x$ die Konzentration zur Zeit t bedeutet. Wird diese Gleichung[1]) integriert und nach k aufgelöst, so erhalten wir:

$$\frac{1}{(n-1)t}\left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right) = k.$$

Indem man für n verschiedene Werte, beginnend bei 2 einsetzt, erhält man die folgenden Gleichungen:

für $n=2$ die Gleichung zweiter Ordnung $k = \frac{1}{t}\,\frac{x}{(a-x)\,a}$;

[1]) W. Nernst und Schönflies, Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung, S. 143.

für $n = 3$ die Gleichung dritter Ordnung $k = \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$;

für $n = 4$ die Gleichung vierter Ordnung $k = \frac{x(3a^2 - 3ax + x^2)}{3ta^3(a-x)^3}$ u.s.w.

Um zu entscheiden, welcher von diesen Gleichungen die Zersetzung des Kaliumchlorats folgt, suchte ich eine Temperatur, bei welcher das durch Zersetzung entstandene $KClO_4$ keine weitere Umwandlung erfährt. In dieser Hinsicht schien eine Temperatur von 395° die geeignetste zu sein. Ich machte zunächst einige Vorversuche, um festzustellen, wie lange die Substanz im geschmolzenen Zustande bleibt, wie lange also die Geschwindigkeit der Zersetzung verfolgt werden kann. Es zeigte sich, dass die Schmelze erst am siebenten Tag erstarrt.

Die einzelnen Röhren wurden in folgender Weise vorbereitet. In jedes sorgfältig gereinigte, getrocknete und gewogene Rohr füllte ich etwa 5 g $KClO_3$ ein; durch vorsichtiges Klopfen wurde die Substanz vollständig in dem untern Teile des Rohres zusammengebracht; die weiter oben an der Gefässwand haftenden Teilchen wurden mechanisch mittels eines reinen, glatten Tuches entfernt. Dann wurde das Rohr $1^1/_2$ Stunde in einem Luftbade von 150° erhitzt, nachher abgekühlt und gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen gab mir die Menge des eingefüllten $KClO_3$. Darauf wurde der oben erwähnte Cylinder mit der Asbestschicht eingeführt, nachdem er zuvor mehrere Male in geschmolzenes $KClO_3$ eingetaucht, gewaschen und getrocknet worden war. Dann erhitzte ich das Rohr nochmals $1^1/_2$ Stunde auf 150°, liess es erkalten und wog es. Das offene Ende wurde mit Asbestpapier und mit einer Glaskappe bedeckt. Sieben so verbreitete Röhren wurden in den Thermostaten gebrachten gebracht und verschiedene Zeit (aus der Tabelle 8 ersichtlich) daringelassen.

Als Anfangspunkt der Reaktion wählte ich nicht den Augenblick, wo das Rohr eingesenkt wurde, sondern die Zeit, in welcher die ganze Masse geschmolzen war. Ich habe einige Male ein Thermometer in die Masse gehalten und die Temperaturänderung beobachtet; innerhalb fünfzehn Minuten hatte sich die Temperatur ausgeglichen.

Nach bestimmter Zeit nahm ich die Röhren heraus, kühlte sie im Exsikkator und wog sie. Die Differenz dieser Wägung und der vorausgegangenen gab mir die Mengen des entwickelten Sauerstoffs.

Bevor ich den Inhalt der Röhren auflöste, entfernte ich zunächst die Asbestschicht und den Glasstab, legte sie in einen Porzellantiegel, digerierte mit Wasser, wobei anhaftende Teilchen in Lösung gehen mussten, und filtrierte. Hierauf wurde die feste Masse im Rohre in

heissem Wasser gelöst, und zu dieser Hauptlösung die vorhergenannte Lösung zugefügt. Alsdann führte ich die Analyse in der oben beschriebenen Weise aus.

Die Resultate der Analysen sind in der Tabelle 8 verzeichnet.

Die erhaltenen Zahlen wurden in die verschiedenen oben angeführten Geschwindigkeitsgleichungen eingesetzt, um festzustellen, nach welcher Ordnung konstante Koeffizienten k sich ergeben. Wie Tabelle 8 zeigt, sind die nach der vierten Ordnung berechneten Werte für k konstant.

Tabelle 8.

Stunden	Gebrauchtes $KClO_3$	Gefundenes $KClO_3$ auf 5 g bezogen	Entwickelter Sauerstoff auf 5 g bezogen	$K = \frac{x(3a^2 - 3ax + x^2)}{3ta^3(a-x)^3}$
9	5·1862	4·797	0·025	0·0000392
24	5·2482	4·533	0·0373	0·0000380
48	5·2528	4·245	0·072	0·0000352
72	5·2163	3·959	0·0954	0·0000376
96	5·2530	3·785	0·113	0·0000362
120	5·2169	3·671	0·1211	0·0000339
144	5·2243	3·455	0·1274	0·0000377

Diese Übereinstimmung der Werte für k würde uns zu dem Schlusse führen, dass die Zersetzung des $KClO_3$ der vierten Ordnung folge; es sind jedoch zwei Umstände vorhanden, welche die Berechtigung dieses Schlusses in Frage stellen.

Der eine Umstand besteht darin, dass ein etwaiger Einfluss der Reaktionsprodukte auf den Gang der Reaktion dabei nicht berücksichtigt worden ist.

Bisher ist Marignac der einzige gewesen, der diesen Einfluss des gebildeten Kaliumperchlorats und Kaliumchlorids untersucht hat. Er mischte $KClO_3$ einerseits mit KCl, anderseits mit $KClO_4$ und beobachtete die Zeiten, innerhalb deren die zwei Gemische und das reine $KClO_3$ eine gleiche Menge Sauerstoff entwickelten. Wenn grössere Mengen von KCl und $KClO_4$ im Gemisch zugegen waren, so bildete sich weniger $KClO_4$ als in der reinen Substanz; dagegen beobachtete er für geringere Mengen der genannten Stoffe keinen Einfluss.

Um diese Behauptung zu prüfen, stellte ich verschiedene Gemische von 5 g $KClO_3$ mit variabeln Mengen $KClO_4$ oder KCl her und beobachtete, wie lange die Mischung flüssig blieb. Die Vorversuche zeigten folgendes: Ein Gemisch von 5 g $KClO_3$ mit 1 g $KClO_4$ blieb einen Tag flüssig; ein anderes von 5 g $KClO_3$ und 2 g $KClO_4$ erstarrte nach einigen Stunden. Gemische von $KClO_3$ mit Kaliumchlorid erstarrten

schon nach wenigen Stunden, und zwar sogar dann, wenn nur $^1/_2$ g KCl zu 5 g $KClO_3$ zugefügt worden war.

Es zeigte sich also, dass, um den Einfluss der Reaktionsprodukte zu studieren bei einer Temperatur von 395°, bei einer Menge von 5 g $KClO_3$ der Zusatz von $KClO_4$ 1 g nicht überschreiten darf, und dass eine Zufügung erheblicher Mengen Kaliumchlorid ganz ausgeschlossen ist.

Nachdem dies festgestellt worden war, führte ich eine quantitative Bestimmung mit $KClO_4$ aus.

Ich erhitzte eine Mischung von 5·1972 g $KClO_3$ und 1·0674 g $KClO_4$ einen Tag auf 395°; bei der Analyse fand ich 4·735 g $KClO_3$ statt 4·533 g für reines $KClO_3$ nach eintägiger Erhitzung.

Weiter unten wird berichtet werden, dass ich, um die Substanz länger in flüssigem Zustande zu erhalten, Kaliumnitrat als Lösungsmittel angewendet habe.

Da selbstverständlich der angeführte Versuch keine Entscheidung liefern konnte, so machte ich einige Versuche bei 410°, sowohl mit $KClO_4$ wie mit KCl, in Lösung von Kaliumnitrat.

Um den Einfluss des Kaliumperchlorats zu bestimmen, nahm ich zunächst ein Gemisch bestehend aus 5·0148 g $KClO_3$ + 5·0190 g KNO_3 + 1·0180 g $KClO_4$ und liess die Mischung einen Tag im Thermostaten; die Analyse ergab 4·708 auf 5 g bezogen, während ein Gemisch von 5 g KNO_3 + 5 g $KClO_3$ in derselben Zeit, bei derselben Temperatur, 4·669 gibt.

Bei einem andern Versuch bestand die Mischung aus 5·0260 g $KClO_3$ + 3·0956 g $KClO_4$ + 5·5149 g KNO_3; hier fand ich 4·758 g $KClO_3$.

Es lässt sich nicht in Abrede stellen, dass in dem Falle, wo das $KClO_3$ mit $KClO_4$ in Lösung von KNO_3 gemischt war, die Zahlen, welche die Menge des unzersetzten Kaliumchlorats angeben, etwas grösser sind als da, wo kein Perchlorat zugefügt worden war. Diese Tatsache erklärt sich aber daraus, dass die Zufügung von $KClO_4$ das Gesamtvolumen vergrössert und mithin eine Verminderung der Konzentration des Kaliumchlorats zur Folge hat, die sich in einer geringern Reaktionsgeschwindigkeit äussert.

Diese Resultate, zusammengenommen mit dem obigen Versuch, zeigen deutlich, dass Kaliumperchlorat keinen Einfluss auf den Gang der Reaktion ausübt.

Die Versuche, die ich mit Kaliumchlorid (je ungefähr 1 g) gemacht habe, zeigen trotz mangelhafter Übereinstimmung doch unzweifelhaft, dass Kaliumchlorid in grössern Mengen einen merklichen Einfluss auf die Zersetzung des Kaliumchlorats ausübt.

Die aus diesen Versuchen gewonnenen Resultate führen mich zu dem Schlusse, dass Marignac, so weit es sich um den Einfluss des Kaliumchlorids handelt, Recht hat; wenn er aber weiter auch einen Einfluss des $KClO_4$ beobachtet haben will, so lässt sich dies wohl daraus erklären, dass er keine besondere Sorgfalt auf die Konstanz der Temperatur verwendet hat; es war darum leicht möglich, dass in diesem Falle die Temperatur höher gestiegen war.

Wenden wir uns zurück zu Tabelle 8. Aus obigen Mitteilungen geht hervor, dass in unserm Falle $KClO_4$ keinen Einfluss ausübt, während ein solcher beim KCl vorhanden ist. Da jedoch bei den Versuchen der genannten Tabelle die Menge des vorhandenen Kaliumchlorids nur klein ist, so kann dieser Einfluss praktisch nur ein äusserst geringer sein.

Der zweite Umstand, der uns verbietet, die Resultate der Tabelle 8 ohne jede Beschränkung anzunehmen, ist die Entwicklung von Sauerstoff im Verlauf der Reaktion.

Würde die Zersetzung des Kaliumchlorats nur in einer Reaktion der vierten Ordnung bestehen, so würden wir zu dem Schluss geführt, dass der Vorgang sich allein durch das Schema $4\,KClO_3 = 3\,KClO_4 + KCl$ ausdrücken lässt. Hiernach könnten jedoch die Sauerstoffmengen der Tabelle 8 nur von einer teilweisen Zersetzung des Kaliumperchlorats stammen. Die letzte Annahme über den Zerfall des Kaliumperchlorats steht jedoch in Widerspruch mit den folgenden Beobachtungen. Einerseits erleidet Kaliumperchlorat, wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, längere Zeit auf 395, 390 und 411° erhitzt, nur eine fast unmerkliche Zersetzung; anderseits haben auch die oben erwähnten Versuche über die Zersetzung des Kaliumchlorats bei Gegenwart von $KClO_4$ ergeben, dass $KClO_4$ selbst unangegriffen bleibt. Wenn mithin die Zersetzung des Kaliumchlorats nicht als eine Reaktion mit Folgereaktion stattfindet, so bleibt nur die schon von Berzelius[1]) geäusserte Annahme übrig, dass es sich bei der Zersetzung des Kaliumchlorats um zwei unabhängige, parallel laufende Reaktionen handelt.

Da die entwickelten Sauerstoffmengen nur klein sind, und da auch der Einfluss des entstandenen Kaliumchlorids sehr unbedeutend ist, so gestattet uns die Konstanz der Werte für k den Schluss zu ziehen, dass die Hauptreaktion bei der Zersetzung des Kaliumchlorats eine Reaktion vierter Ordnung ist, die der Gleichung:

$$4\,KClO_3 = KCl + 3\,KClO_4$$

entspricht.

[1]) Jahresbericht Jahrg. **24**, 193.

Die Natur des zweiten Vorganges geht aus den bisher mitgeteilten Versuchen nicht mit Bestimmtheit hervor, doch geben immerhin die Zahlen der Tabelle 8 einigen Aufschluss hierüber.

Im Anfang dieses Kapitels habe ich erwähnt, dass die Röhren, nachdem sie aus dem Thermostaten entfernt waren, nochmals gewogen wurden. Die Wägung liefert uns das Gewicht der geschmolzenen Substanz (s), die aus unzersetzt gebliebenem $KClO_3$, ferner dem gebildeten Kaliumchlorid und $KClO_4$ besteht. Ziehe ich von diesem Gewicht die analytisch gefundene Menge KCl und $KClO_3$ ab, so erhalte ich den Betrag des entstandenen Perchlorats. Aus diesem können wir nach der Gleichung $4KClO_3 = KCl + 3KClO_4$ die Menge des Kaliumchlorats (x_1), durch dessen Zersetzung das Perchlorat entstanden ist, berechnen. Ziehen wir diese Werte (x_1) von der Gesamtmenge des zersetzten Kaliumchlorats (x) ab, so finden wir den Betrag des Kaliumchlorats (x_2), der sich nach dem andern Vorgang zersetzt hat.

Tabelle 9 enthält in der ersten Spalte die Zeit (t) der Beobachtungen; in der zweiten Spalte ist das Gewicht der geschmolzenen Substanz (s) auf 5 g bezogen; die dritte Spalte enthält die Menge des gefundenen Kaliumchlorids (y) auf 5 g bezogen; die vierte Spalte die Menge des gefundenen $KClO_3$ ($a - x$) auf 5 g bezogen; die fünfte die Menge des $KClO_4$ (p); die sechste die des Kaliumchlorats x_1, und die siebente die des Kaliumchlorats x_2.

Tabelle 9.

t	s	y	$a-x$	p	x_1	x_2	x_2'
9	4·975	0·047	4·797	0·131	0·1545	0·0485	0·0639
24	4·963	0·078	4·533	0·352	0·4153	0·0517	0·0953
48	4·929	0·154	4·245	0·530	0·6253	0·1297	0·1840
72	4·906	0·248	3·959	0·699	0·8247	0·2163	0·2436
96	4·888	0·293	3·785	0·810	0·9557	0·2593	0·2887
120	4·879	0·308	3·671	0·900	1·0620	0·267	0·3093
144	4·873	0·371	3·454	1·048	1·236	0·3100	0·3255

Der die Hauptreaktion begleitende Vorgang wurde schon von Berzelius als ein solcher aufgefasst, welcher der Gleichung $KClO_3 = KCl + 3O$ entspricht. Ist dies tatsächlich der Fall, so müssen die nach der Gleichung $KClO_3 = KCl + 3O$ aus den Sauerstoffmengen der Tabelle 8 berechneten Werte des Kaliumchlorats (x_2') übereinstimmen mit den Werten x_2.

Wie ein Blick auf Tabelle 9 zeigt, sind die Werte x_2' etwas grösser als x_2; dies rührt jedenfalls daher, dass trotz längern Trocknens bei 150° das Kaliumchlorat doch noch Spuren Wasser festgehalten hat, die

bei den hohen Temperaturen entwichen sind und dadurch bei der vorgenommenen Subtraktion einen etwas zu hohen (scheinbaren) Wert für den entwickelten Sauerstoff gegeben haben. In den letzten vier Tagen wo das Verhältnis des entwichenen Sauerstoffs zu der Menge des Wasserdampfes bedeutend grösser ist, ist die Übereinstimmung zwischen x_2 und x_2' eine genügende. Dieselbe zeigt, dass der die Hauptreaktion begleitende Vorgang sich durch die Gleichung $KClO_3 = KCl + 3O$ ausdrücken lässt.

Untersuchen wir, ob die Werte x_2 uns die Feststellung der Reaktionsordnung dieses zweiten Vorganges gestatten.

Tabelle 10 enthält in der ersten Spalte die Zeit in Stunden; in der zweiten Spalte die Mengen x_2; in der dritten Spalte die mittlern Konzentrationen C_m von $t = 0$ an gerechnet.

Tabelle 10.

t	x_2	C_m	K_1
9	0·0485	4·899	0·00110
24	0·0517	4·767	0·000452
48	0·1297	4·623	0·000585
72	0·2163	4·480	0·000670
96	0·2593	4·393	0·000615
120	0·2670	4·336	0·000513
144	0·3100	4·227	0·000509

Zur Berechnung der Reaktionsordnung habe ich die verschiedenen Werte C_m in die verschiedenen kinetischen Gleichungen, die sich von der allgemeinen Gleichung $\frac{\Delta x}{\Delta t} = k C_m^n$ durch Erteilung bestimmter ganzzahliger Werte für n ableiten lassen, eingesetzt und gefunden, dass der auf solche Weise berechnete Geschwindigkeitskoeffizient k_1 für $n = 1$ annähernd konstant ist, so dass also die fragliche Reaktion eine solche erster Ordnung ist.

Da ich die Zersetzung des Kaliumchlorats infolge Erstarrung der Schmelze nicht über 31% hinaus beobachten konnte, so entschloss ich mich, den Reaktionsverlauf in einem Lösungsmittel zu untersuchen.

Das einzige, das mir brauchbar erschien, war KNO_3. Zunächst musste ich das Verhalten desselben bei den angewandten Temperaturen sowohl für sich allein, wie auch in Gegenwart von KCl oder $KClO_4$ untersuchen.

Zu dem Zwecke wurde Kaliumnitrat zunächst in gleicher Weise gereinigt wie $KClO_4$ und $KClO_3$. Hierauf erhitzte ich 5·3643 g Substanz 11 Tage bei 420° und beobachtete einen Gewichtsverlust von

0·0127 g gleich 0·24%. Bei einem zweiten Versuch mit noch sorgfältiger gereinigtem KNO_3 wurden 5·0297 g acht Tage bei 410° gehalten, ohne dass eine merkliche Abnahme gefunden wurde.

Um zu sehen, ob Kaliumnitrat bei diesen höhern Temperaturen einen Einfluss auf KCl hat, habe ich ein Gemisch von annähernd gleichen Teilen Kaliumnitrat und Kaliumchlorid, zusammen 14·4415 g, zehn Tage lang auf 420° erhitzt. Dabei fand ich einen Gewichtsverlust von 0·0367 g, also eine sehr geringe Abnahme, die man vernachlässigen kann, wenn man bedenkt, dass käufliche Salze verwendet worden waren.

Einen qualitativen Versuch führte ich auch mit $KClO_4$ aus. Ein Gemisch von 3 g reinem $KClO_4$ und 4 g reinem KNO_3 wurde sieben Tage lang auf 395° erhitzt; nach der Auflösung in Wasser wurden etwas mehr Cl-Ionen gefunden als in dem Falle ohne KNO_3; Kaliumchlorat konnte hier wie dort nicht nachgewiesen werden.

Die obigen Resultate lassen es statthaft erscheinen, das $KClO_3$ in KNO_3 als Lösungsmittel zu untersuchen. Anfangs machte ich mehrere Versuche, um zu sehen, ob nicht die van't Hoffsche Methode zur Bestimmung der Reaktionsordnung aus dem Vergleich verschiedener Anfangskonzentrationen[1]) einige Auskunft geben würde. Zunächst sei mit einigen Worten auf die Brauchbarkeit dieser Methode eingegangen, soweit es sich um den Begriff der Konzentration handelt.

Die spezifischen Gewichte der geschmolzenen Substanzen wurden von G. Foussereau[2]) und L. Poincaré[3]) gelegentlich anderer Arbeiten bestimmt.

Ich führe aus ihren Tabellen einige Zahlen an, die hier von Interesse sind.

Beobachter	Stoff	Dichte	Temperatur
Foussereau	$KClO_3$	1·964	359°
„	KNO_3	1·862	340°
„	$NaNO_3$	1·898	322°
„	$1\,KNO_3 + 1\,NaNO_3$	1·897	341°
L. Poincaré	KNO_3	1·84	350°
„	$NaNO_3$	1·84	350°
„	$KClO_3$	2·00	355°

Diese Zahlen zeigen uns, dass die spezifischen Gewichte des $KClO_3$ und KNO_3 fast gleich sind. Nehmen wir also z. B. $KClO_3$ und KNO_3, zusammen 10 g, so können wir das Mengenverhältnis beider Stoffe be-

[1]) Vorlesungen I, 193. — Études de dynamique chimique 87.
[2]) Ann. Chim. Phys. (6) **5**, 363.
[3]) Ann. Chim. Phys. (6) **21**, 314.

liebig ändern, ohne dass das Gesamtvolum eine merkliche Änderung erfährt; die räumliche Konzentration des $KClO_3$ ist mithin seiner Menge direkt proportional.

Bekanntlich wird die Zahl der reagierenden Molekeln nach dieser Methode durch folgende Gleichung bestimmt:

$$n = \frac{\ln\left(\frac{dC}{dt} : \frac{dC_n}{dt}\right)}{\ln\left(C : C_n\right)}.$$

$KClO_3$ und KNO_3 wurden in solchen Mengen zusammengebracht, dass die Gesamtmenge immer 10 g betrug.

Die angewandten Konzentrationen, sowie die Resultate finden sich in der Tabelle 11 verzeichnet.

Tabelle 11.

$KClO_3$	KNO_3	Zeit in Stunden	Gefundenes $KClO_3$	$n = \frac{\ln\left(\frac{dC}{dt} : \frac{dC_n}{dt}\right)}{\ln\left(C : C_n\right)}$
6·9894	3·0092	24	6·390	—
4·9994	4·9827	24	4·668	$n = 1{\cdot}824$
2·5597	7·4882	24	2·364	$n = 1{\cdot}127$
1·2372	8·7812	72	0·9072	$n = 0{\cdot}873$

Alle Versuche sind auf die Konzentration 6·9894 $KClO_3$ und 3·0092 KNO_3 bezogen. Dabei zeigte sich, dass für das Konzentrationsverhältnis 4·9994 $KClO_3$: 4·9827 KNO_3 n ungefähr den Wert 2 besitzt; dass aber für Konzentrationsverhältnisse mit wachsendem KNO_3 der Wert von n dauernd bis zu $n = 0{\cdot}873$ abnimmt.

Man kann also mit der van't Hoffschen Methode in diesem Falle kein sicheres Ergebnis erhalten.

Ich entschloss mich hierauf, wieder bei konstantem Volum und einer Temperatur von 410° zu arbeiten.

Zunächst führte ich Versuche aus mit 5 g $KClO_3$ und 5 g KNO_3; ich bemerkte, dass die Mischung zehn Tage lang flüssig blieb, und dass sich in dieser Zeit der grösste Teil des Chlorats zersetzt hatte.

Für genaue Messungen behandelte ich die Versuchsröhren wie im Falle des reinen Chlorats, nur dass hier natürlich auch die Menge des Nitrats gewogen werden musste. Auch die Analyse wurde in derselben Weise wie oben ausgeführt.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 12 zusammengestellt.

Um die Genauigkeit der Bestimmungen zu prüfen, wurden die Versuche für den sechsten und siebenten Tag wiederholt. Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle 12.

Stunden	Gebrauchtes $KClO_3$	Gebrauchtes KNO_3	Direkt bestimmtes $KClO_3$, auf 5 g bezogen	Entwickelter Sauerstoff, auf 5 g bezogen
24	4·9994	4·9827	4·669	0·065
48	5·0085	5·0216	4·315	0·1103
72	5·0447	5·0399	4·056	0·1240
96	5·0136	5·0491	3·828	0·1469
120	5·0114	5·0283	3·598	0·1631
144	5·0693	5·0348	3·315	0·1817
168	5·0529	5·0344	2·472	0·2320
192	5·0173	5·0350	2·036	0·2765
216	4·9672	5·0714	1·522	0·3392

Sechster Tag. Substanzmenge: 4·9864 g $KClO_3 + 4·9792$ g KNO_3. Analyse: 3·29 bezogen auf 5 g statt 3·315 in den vorhergehenden Versuchen.

Siebenter Tag. Substanzmenge: 5·0219 g $KClO_3 + 5·0675$ g KNO_3. Analyse: 2·462 bezogen auf 5 g $KClO_3$ statt 2·472 in der ersten Reihe.

Es wurde also das Resultat der ersten Reihe von Tabelle 12 bestätigt.

Aus den Betrachtungen bezüglich der Zersetzung reinen $KClO_3$ hatte sich ergeben, dass es sich um zwei parallel laufende Reaktionen handelt, von denen die Hauptreaktion (von der vierten Ordnung) der Gleichung $4\,KClO_3 = KCl + 3\,KClO_4$ und der andere Vorgang (von der ersten Ordnung) der Gleichung $KClO_3 = KCl + 3\,O$ entspricht.

Suchen wir die damals gewonnenen Vorstellungen auf die Zersetzung des $KClO_4$ in KNO_3 als Lösungsmittel anzuwenden.

Wie bei der Zersetzung des reinen $KClO_3$ berechnen wir die Menge des gebildeten $KClO_4$ aus dem Gewicht der geschmolzenen Substanz (s). Diese Werte geben uns den Betrag des $KClO_3$ (x_1), der sich nach der Gleichung $4\,KClO_3 = 3\,KClO_4 + KCl$ umgesetzt hat und die Differenz zwischen der gesamten zersetzten Menge x und dem vorigen Wert x_1 liefert den Betrag x_2 der sich nach der Gleichung $KClO_3 = KCl + 3\,O$ zersetzt haben kann. Dieselben Werte x_2' lassen sich auch aus den während der Reaktion entwickelten Sauerstoffmengen der Tabelle 12 nach der Gleichung $KCl_3O = KCl + 3\,O$ berechnen.

Näheres zeigt Tabelle 13 die in derselben Weise wie Tabelle 9 angelegt ist. In beiden Tabellen ist die Bedeutung der Buchstaben die gleiche.

Wenn man Spalte x_2 und x_2' dieser Tabelle miteinander vergleicht, so sieht man, dass zwischen beiden befriedigende Übereinstimmung herrscht. Diese Übereinstimmung zeigt uns, dass der Verlauf der Zersetzung des Kaliumchlorats in Lösung von KNO_3 im ganzen der Zersetzung des reinen $KClO_3$ ähnlich ist.

Tabelle 13.

t	s	y	$a-x$	p	x_1	x_2	x_2'
24	4·935	0·1143	4·669	0·1517	0·1789	0·1521	0·1661
48	4·889	0·2140	4·315	0·3600	0·4247	0·2603	0·2817
72	4·876	0·2771	4·056	0·5429	0·6404	0·3036	0·3167
96	4·853	0·3457	3·828	0·6793	0·8015	0·3705	0·3753
120	4·838	0·4450	3·598	0·7950	0·9380	0·4640	0·4167
144	4·817	0·532	3·315	0·9700	1·1450	0·5400	0·4640
168	4·766	0·6474	2·472	1·6466	1·9430	0·5850	0·5927
192	4·7250	0·7821	2·0360	1·9069	2·2500	0·7140	0·7063
216	4·6610	0·9552	1·522	2·1838	2·5770	0·9010	0·8666

Prüfen wir, ob aus den Werten x_1 und x_2 der Tabelle 13 sich nicht auch in diesem Falle die Ordnung der Reaktionen bestimmen lässt.

Beginnen wir mit x_1 und tragen in einer Tabelle 14 die Reaktionszeiten, die Werte x_1 und die mittlern Konzentrationen ein. Bei Durchprobieren der verschiedenen möglichen Geschwindigkeitsgleichungen (die sich aus der allgemeinen Gleichung $\frac{\Delta x}{\Delta t} = k C_m^n$ ableiten lassen), stellte es sich heraus, dass der nach der vierten Ordnung berechnete Geschwindigkeitskoeffizient bis zum siebenten Tage konstant war. Die letzte Spalte der Tabelle 14 enthält diese Werte (k).

Tabelle 14.

t	x_1	C_m	K
24	0·1789	4·835	0·0000137
48	0·4247	4·658	0·0000188
72	0·6404	4·528	0·0000212
96	0·8015	4·414	0·0000220
120	0·9380	4·299	0·0000229
144	1·1450	4·157	0·0000267
168	1·9430	3·736	0·0000594
192	2·2500	3·518	0·0000765
216	2·5770	3·261	0·000106

Dass vom siebente Tage an k eine auffällige Zunahme erfährt, lässt sich daraus erklären, dass das Reaktionsprodukt KCl, wie schon hervorgehoben worden ist, in grössern Mengen die Geschwindigkeit der Reaktion und dann den Wert von k erhöht. Immerhin zeigen diese Zahlen, dass die Hauptreaktion bei der Zersetzung von $KClO_3$ in Lösung von KNO_3 (bis zu einer Zersetzung von 34%) der vierten Ordnung folgt und sich durch die Gleichung $4\,KClO_3 = 3\,KClO_4 + KCl$ ausdrücken lässt.

In gleicher Weise wurde mit x_2 verfahren und gefunden, dass die nach der ersten Ordnung berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten k_1

konstant sind. Tabelle 15 enthält die Zeiten, die Werte x_2, die mittlern Konzentrationen C_m und die Werte k_1.

Tabelle 15.

t	x_2	C_m	K_1
24	0·1521	4·835	0·00131
48	0·2603	4·658	0·00116
72	0·3036	4·528	0·000931
96	0·3705	4·414	0·000874
120	0·4640	4·299	0·000899
144	0·5400	4·157	0·000902
168	0·5850	3·736	0·000932
192	0·7140	3·518	0·00106
216	0·9010	3·261	0·00128

Die Reaktion, welche den Hauptvorgang begleitet, ist also eine solche erster Ordnung und lässt sich durch die Gleichung $KClO_3 = KCl + 3\,O$ wiedergeben.

Zum Schlusse dieses Kapitels sei noch ein Einwand kurz erörtert, den man mit gewissem Recht gegen die vorhergehenden Betrachtungen geltend machen könnte.

Es könnte hervorgehoben werden, dass die benutzten Gleichungen betreffs der Reaktionsgeschwindigkeit theoretisch lediglich für verdünnte Lösungen und Gase abgeleitet worden sind. Dennoch sind schon Fälle bekannt, wo auch konzentrierte Lösungen dieselben einfachen Beziehungen zeigen. Ich erinnere an den Fall der Esterbildung, untersucht von Péan de St. Gilles und Berthelot[1]), sowie später von Negreanu[2]). Ferner hat auch Küster[3]) bei der Untersuchung der Umwandlung des Hexachlor-α-keto-β-R-pentens in die Isomere Hexachlor-α-keto-γ-R-penten gefunden, dass die gewöhnlichen Geschwindigkeitsgleichungen Gültigkeit besassen.

Die von mir untersuchte Zersetzung des $KClO_3$ für sich sowohl wie auch in geschmolzenem Kaliumnitrat als Lösungsmittel bildet, obwohl in beschränktern Grenzen, ein neues Beispiel, das sich den obigen Untersuchungen an die Seite stellt.

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **65**, **66** und **68**.

[2]) Compt. rend. **106**, 1665. — Diese Zeitschr. **2**, 557 (1888). — Beiblätter zu Wied. Ann. **12**, 680.

[3]) Diese Zeitschr. **18**, 161 (1895).

Einige Beobachtungen über die Zersetzung von Natriumchlorat und Natriumperchlorat.

Nachdem, wie bereits erwähnt, Sérullas vor langem gezeigt hat, dass $KClO_3$ sich in $KClO_4$, Kaliumchlorid und Sauerstoff umwandelt, ist das gleiche Verhalten des Natriumchlorats erst viel später, und zwar, wie es scheint, zuerst durch Schlösing[1]) nachgewiesen worden. In derselben Arbeit behauptete er, dass die Entwicklung des Sauerstoffs in geringerm Masse stattfinde, als bei der entsprechenden Zersetzung des $KClO_3$.

Ich habe die Richtigkeit dieser Angabe durch einige Versuche geprüft.

Zunächst stellte ich einen Vorversuch mit gewöhnlichem Natriumchlorat an. Die Temperatur wurde auf 360° gehalten, und die Versuchsdauer betrug 94 Stunden. Bei Anwendung von 5·2122 g beobachtete ich einen Gewichtsverlust von 0·1907, also einen recht merklichen Betrag, der nicht geringer ist, als der entsprechende Gewichtsverlust bei der gleichen molekularen Menge von $KClO_3$.

Exakte Versuche führte ich bei 395° aus.

Wie im Falle des Kaliumsalzes untersuchte ich auch hier zunächst das Verhalten des Perchlorats.

In Vorversuchen wurde gefunden, dass Natriumchlorat bei 395° über 41 Stunden flüssig blieb. Erhitzte ich bei derselben Temperatur ebensolange 5·4925 g Natriumperchlorat, so beobachtete ich eine Gewichtsabnahme von 0·0461, also 0·8 %. Die Lösung in Wasser zeigte Chlorionen in kleiner Menge. Die Zersetzung des Natriumperchlorats hatte in dem genannten Zeitraume also nur in geringem Grade stattgefunden, darum steht einer genauen Erforschung der Zersetzung des Natriumchlorats bei dieser Temperatur nichts im Wege.

Ich erhitzte demgemäss ein Gefäss, das in analoger Weise behandelt und gefüllt war, wie bei den oben beschriebenen Versuchen mit $KClO_3$, bei 395°; eine Menge von 5·2535 g zeigte in der Zeit von über 41 Stunden eine Gewichtsabnahme von 0·1682 g. Auf 5 g waren unzersetzt geblieben 3·403 g Natriumchlorat.

Die Zersetzung hält sich demnach in gleichen Grenzen wie die des Kaliumchlorats.

Die benutzten Salze waren von Kahlbaum bezogen und als reines Präparat bezeichnet. —

Wie bekannt, zersetzt sich Kaliumperchlorat in Kaliumchlorat, Kaliumchlorid und Sauerstoff; analog verhalten sich, wie Potilytzin ge-

[1]) Compt. rend. **73**, 1272.

zeigt hat, Lithiumperchlorat[1]) und Strontiumperchlorat[2]). Weil die Bildungswärme der Chlorate kleiner ist als die der entsprechenden Perchlorate, so wurden diese Umsetzungen von Frankland und Dingwal einerseits, von Potilytzin anderseits als Beispiele gegen das „troisième principe" von Berthelot angeführt. Obwohl es solcher Beispiele nicht mehr bedarf, schien es mir doch nicht überflüssig für das weitere Studium der Chlorate, auch das Natriumperchlorat in dieser Beziehung zu untersuchen, da dies meines Wissens noch nicht geschehen ist.

Natriumperchlorat, wie es von der Firma Kahlbaum geliefert wird, enthält geringe Mengen von Natriumchlorid und Natriumchlorat. Eine quantitative Analyse ergab jedoch, dass der Betrag dieser Beimengungen äusserst minimal ist und darum vernachlässigt werden kann.

Zwei Röhren mit zusammen 29·689 g Natriumperchlorat erhitzte ich auf 410° fünf Tage. Der Inhalt erfuhr einen Gewichtsverlust von 0·1109 g; die Analyse ergab 0·1862 g, gleich 0·63 % $NaClO_3$.

Ein zweiter Versuch wurde mit drei Röhren, die zusammen 50·1777 g $NaClO_4$ enthielten, bei 410° ausgeführt. Das Gewicht nahm in zehn Tagen um 0·3981 g ab. Dabei beobachtete ich regelmässig an dem untern Teil der Gefässwand geschmolzene Substanz; diese konnte nur Natriumchlorat sein, da Natriumperchlorat wie $NaCl$ einen bedeutend höhern Schmelzpunkt haben. Die Analyse zeigte 0·6537 g, gleich 1·3 % Natriumchlorat.

Damit scheint mir bewiesen zu sein, dass sich das Natriumperchlorat genau ebenso verhält, wie die übrigen untersuchten Perchlorate, indem es sich in Natriumchlorat, Natriumchlorid und Sauerstoff zersetzt.

6. Schluss.

Die wichtigsten Resultate dieser Arbeit sind folgende:

1. Reines Kaliumperchlorat zersetzt sich bei 390, 395 und 411° nicht merklich.

2. Kaliumchlorat zersetzt sich bei 395° nach zwei parallel laufenden Reaktionen, von denen die Hauptreaktion der Gleichung:

$$4\,KClO_3 = KCl + 3\,KClO_4,$$

die andere aber der Gleichung:

$$KClO_3 = KCl + 3\,O$$

entspricht.

[1]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1888, 541. — Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 698. — Diese Zeitschr. **4**, 484 (1889). — Chem. Centralblatt **2**, 72.

[2]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1889, 451. — Diese Zeitschr. **5**, 92 (1890). Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 833.

3. Es wurde versucht, den Verlauf der allmählichen Zersetzung mathematisch zu formulieren mit dem Ergebnisse, dass bei 395° die Hauptreaktion eine solche vierter Ordnung, die begleitende Reaktion aber eine solche erster Ordnung ist.

4. Reines Kaliumnitrat zersetzt sich nicht bei 410° und wirkt bei dieser Temperatur nicht auf Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat ein.

5. Es wurde die Zersetzung des Kaliumchlorats in Kaliumnitrat als Lösungsmittel bis zu einem Umsatz von 70% verfolgt und dabei gefunden, dass auch in diesem Falle die Zersetzung nach zwei unabhängigen parallel laufenden Reaktionen erfolgt, von denen die eine (die Hauptreaktion) der vierten Ordnung, die andere (die Nebenreaktion) der ersten Ordnung folgt.

Natürlich gelten diese Schlüsse nur mit dem Vorbehalt, der durch die Übertragung der Gesetze der Kinetik auf konzentrierte Lösungen bedingt ist.

6. Natriumchlorat zersetzt sich in der Hitze in analoger Weise wie Kaliumchlorat.

7. Natriumperchlorat liefert ebenso wie andere Perchlorate bei seiner Zersetzung Chlorat, Chlorid und Sauerstoff.

Ich behalte mir vor, die Zersetzung von Chloraten in Lösungsmitteln eingehend zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt von Ostern 1900 bis Juli 1902.

Ich nehme hier Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Ostwald, für die Anregung zu dieser Arbeit und die vielfach erteilten Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank zu sagen. Ebenso bin ich Herrn Privatdozent Dr. Bodenstein für die freundliche Überlassung von Apparaten und für seine bereitwilligst gewährte Unterstützung zu grossem Dank verpflichet. Endlich sage ich auch den Herren Subdirektor Dr. Luther, Professor Bredig, Professor Wagner und Professor Schmidt meinen besten Dank für die mannigfache Anregung und Belehrung während meiner Studienzeit.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

Die Dampfdichten einiger Kohlenstoffverbindungen; ein Versuch, ihr genaues Molekulargewicht zu bestimmen.

Von

Sir William Ramsay und **Bertram D. Steele**[1]).

(Mit 8 Figuren im Text.)

Die genaue Bestimmung von Gasdichten hat seit langem einen Gegenstand gebildet, der die Aufmerksamkeit der Chemiker gefesselt hat. Anderseits ist jedoch die Dichte von Dämpfen nur in grober Annäherung bestimmt worden, als ein Mittel, betreffs der Molekulargewichte zu bestimmten Entscheidungen zu gelangen; genaue Molekulargewichte wurden nur von den Ergebnissen der Analyse und frühern Atomgewichtsbestimmungen hergeleitet.

Jede Methode, welche neue Aufschlüsse über eine so wichtige Klasse von Konstanten wie Atomgewichte bringt, musste willkommen sein, und daher fand folgende Veröffentlichung von Daniel Berthelot grosses Interesse: Sur la détermination rigoureuse des poids moléculaires des gaz en partant de leurs densités et de l'écart que celles-ci présentent par rapport à la loi de Marriotte[2]).

In dieser Untersuchung hat Berthelot Regnaults Bestimmungen der Kompressibilität von Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd zwischen einer und sechs Atmosphären mit der Bestimmung ihrer Dichten von Leduc in Zusammenhang gebracht, und zwar in solcher Weise, dass ihre relativen Gewichte verglichen werden können, wenn (nach Avogadros Hypothese) gleiche Volume gleichviel Molekeln enthalten. Im Falle elementarer Gase mit zweiatomigen Molekeln, wie Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, bildet die Bestimmung des Molekulargewichtes zugleich eine Atomgewichtsbestimmung, und beim Kohlenoxyd wird das Atomgewicht des Kohlenstoffs durch einfache Subtraktion erhalten. Mit Berthelots Worten: „Le volume moléculaire d'un gaz

[1]) Übersetzt von A. Mittasch.

[2]) Compt. rend. **126**, 954. 1030. 1415. u. 1501 (1898).

à 0° et sous la pression atmosphérique étant égal à 1 pour un gaz qui suivrait exactement la loi de Mariotte, ce volume a la valeur $1 - a$ pour un gaz qui ne la suit pas". Die Definition von a ist die von Regnault in der Formel $\frac{p_0 v_0}{pv} - 1 = a(p - p_0)$ gegebene und stellt die Abweichung der Kompressibilität des Gases von Boyles Gesetz für die Zunahme des Druckes um eine Atmosphäre dar. Der Fehler in den so bestimmten Atomgewichten von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff wird unterhalb 1 : 5000 geschätzt. Berthelot erörtert auch die Abweichungen leicht zu verflüssigender Gase, nämlich Kohlenoxyd, Stickoxyd, Chlorwasserstoff, Acetylen, Phosphorwasserstoff und Schwefeldioxyd von Boyles Gesetz, wobei die van der Waalssche Modifikation der einfachen Gasgesetze zur Anwendung gelangt; aus den schon früher ermittelten Dichten dieser Gase berechnet er ihre Molekulargewichte, indem er als Basis das des Sauerstoffs = 32 setzt; durch Subtraktion werden hieraus die Atomgewichte von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Chlor abgeleitet.

Eine andere Methode zur Anwendung des Berthelotschen Verfahrens ist die: Man bestimmt die Gasdichte und die Kompressibilität bei niedrigen Drucken, am besten unterhalb einer Atmosphäre; unter der Annahme, dass die Kompressibilität eine lineare Funktion des Druckes ist, berechnet man den Wert des Produktes pv bei dem Druck Null; enthalten gleiche Volume gleichviel Molekeln, so ist das Verhältnis der pv-Werte gleich dem Verhältnis der Dichten. Die Molekulargewichte und folglich die Atomgewichte ergeben sich dann ohne weiteres. Die Methode kann auch graphisch angewendet werden, indem man als Ordinaten den Druck, als Abscissen die Werte pv/T aufträgt; wo die Kurve die Linie $p = 0$ schneidet, ist der theoretische Wert von pv/T erreicht.

Von hier aus eröffnete sich die Aussicht, dass die Bestimmung der Dichte von Dämpfen, wenn sie mit reinen Stoffen ausgeführt wird, zu ebenso interessanten und wichtigen Resultaten führen müsse, wie die von Berthelot ausgeführte Untersuchung. Und wenn zu den Bestimmungen reine Stoffe verwendet werden, so dürfte man hoffen, dass die Atomgewichte der Elemente in den Verbindungen mit äusserster Genauigkeit ermittelt werden könnten. Überdies kann man die Methode der Ableitung von Atomgewichten aus der Dichte als ein „statisches" Verfahren betrachten, im Gegensatz zu den gewöhnlichen analytischen Methoden, die, im Hinblick auf die Transformationen, die die Elemente während der Bestimmung erleiden, als „dynamische" zu bezeichnen sind.

Nach einigen vorläufigen Versuchen, eine Modifikation der Methode von Dumas anzuwenden, wurde diese zu gunsten einer Modifikation des Verfahrens von Gay-Lussac aufgegeben; diese Methode gewährt den Vorteil, dass während der Bestimmung der Dichten mit derselben Probe des Materials gleichzeitig die Kompressibilität (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) bestimmt werden kann. Nur für niedrige Drucke wurden besondere Bestimmungen der Kompressibilität mit einem Apparat ausgeführt, den einer von uns für diesen Zweck konstruiert hat[1]). Wir hatten beabsichtigt, die Molekulargewichte einer Anzahl von Substanzen mit verschiedenen Elementen zu bestimmen; jedoch die mit einigen Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff und solchen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff erzielten Resultate sind so bemerkenswert, dass wir die Veröffentlichung nicht aufschieben möchten. Wir nehmen an dieser Stelle die Resultate vorweg, damit nicht die Bedeutung eines Punktes übersehen werden möge.

Unsere Untersuchungen zeigen, dass die für Nulldruck berechneten Dichten bestimmter Verbindungen nicht ihren Molekulargewichten proportional sind, wenn diese aus den Atomgewichten der sie zusammensetzenden Elemente abgeleitet werden. Diese Schlussfolgerung schliesst eine, oder vielleicht einige der folgenden Annahmen in sich:

1. Die verwendeten Substanzen waren möglicherweise nicht ganz rein.

2. Die Versuchsmethoden vermögen nicht genügend genaue Resultate zu geben.

3. Avogadros Hypothese ist aus einem der folgenden Gründe für Dämpfe unzutreffend.

a. Die Dämpfe können dem Glase adhärieren und so die scheinbare Dichte vergrössern.

b. Die Dämpfe können gewisse komplexe Molekulargruppen enthalten, oder mit andern Worten: sie bieten bei der Versuchstemperatur, selbst unter sehr niedrigen Drucken, partielle molekulare Association dar.

c. Die Atomgewichte der Elemente können ihren Wert je nach den Verhältnissen zwischen der Zahl der Atome in den Verbindungen ändern.

Die ersten zwei Annahmen sind natürlich von vornherein die wahrscheinlichsten; und wir beginnen daher mit Angaben über die Bezugsquellen und die Darstellungsweise der verwendeten Verbindungen, damit sich die Leser ein Urteil über deren wahrscheinliche Reinheit zu bilden vermögen.

[1]) Trans. Chem. Soc. **81**, 1176 (1902).

Herstellung der Verbindungen.

Diese waren: Hexan, zwei Oktane, Benzol, Toluol, Äther und Methylalkohol. Die ersten drei Stoffe verdanken wir der Freundlichkeit von Professor Sydney Young. Ausser Trocknung mit Phosphorpentoxyd und Destillation in die Wägungskugeln wurden dieselben keinem weitern Reinigungsverfahren unterworfen.

1. Normales Hexan[1]). Dasselbe war aus Petroleumäther fraktioniert. Die Fraktionierung war ausgeführt mit einer Kombination von Destillierblase (mit regulierter Temperatur) und sechssäuligem Dephlegmator. Die einzelnen Fraktionen wurden mehrere Tage mit rauchender Salpetersäure erhitzt, oft mit Kali behandelt, getrocknet und destilliert. Die ermittelten Konstanten sind die folgenden:

	Normales Hexan von Petroleum	Normales Hexan von Propyljodid
Siedepunkt	68·95°	68·95°
Dichte bei 0°/4° (vier Fraktionen, die nachher vermischt wurden).	0·67693 0·67699 0·67697 0·67702	0·67697
Kritische Temperatur	234·8°	234·8°
Kritischer Druck	22540 mm	22510 mm

Die Übereinstimmung dieser Ergebnisse gibt Garantie für ziemlich absolute Reinheit der Probe.

2. Normales Oktan[2]). Dasselbe war aus Oktyljodid von Kahlbaum hergestellt. Sein Siedepunkt unter Normaldruck war nach (durch Young) erfolgter Reinigung 125·8°. Es wurde in drei Fraktionen gesammelt, die die Dichten zeigten: $A = 0{\cdot}71850$; $B = 0{\cdot}71847$; $C = 0{\cdot}71848$. Diese Fraktionen wurden vermischt. Die zu verschiedenen Zeiten ermittelten Siedepunkte waren 125·8°, 125·85° und 125·8°.

3. Diisobutyl[3]). Dasselbe war von Young und Miss Fortey durch Behandlung von Isobutylbromid mit Natrium in ätherischer Lösung hergestellt. „Bei der Darstellung von Diisobutyl zeigten sich keine grossen Schwierigkeiten, und die Ausbeute war gut. Da der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs (109·2°) bedeutend höher als der des Isobutylbromids (92·3°) liegt, konnte es nahezu vollständig von dem unveränderten Bromid durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Die endgültige Reinigung wurde durch Behandlung mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure und nachfolgende fraktionierte Destil-

[1]) Young, Trans. Chem. Soc. **73**, 910—913.
[2]) Young, loc. cit. **16**, 166. [3]) Young, loc. cit. **16**, 165.

lation durch einen zwölfsäuligen Dephlegmator nach Young und Thomas bewirkt. Infolge der teilweisen Umwandlung des Isobutylbromids in das tertiäre Bromid wird eine geringe Menge von Hexamethyläthan gebildet, die aber während der fraktionierten Destillation vollständig entfernt wird". Die Siedepunkte von drei Fraktionen waren: 109·2°, 109·2° und 109·25°; die Dichte bei 0° war 0·71021 (Schiff fand 0·7103).

Die übrigen Substanzen stellten wir selbst her.

4. Benzol. Eine Quantität von Kahlbaums reinstem, Thiophenfreiem Benzol wurde zweimal einer Fraktionierung unterworfen; der Siedepunkt war absolut konstant.

5. Toluol. Die Probe *A* wurde aus Paratoluidin durch Diazotierung hergestellt. Ihr Siedepunkt war konstant. Probe *B* wurde aus Brombenzol und Methyljodid synthetisch hergestellt; der konstant siedende Anteil wurde kristallisiert. Da der Prozess des Kristallisierens bei sehr niedrigen Temperaturen unseres Wissens noch nicht beschrieben worden ist, so mag eine kurze Wiedergabe unseres Verfahrens von Interesse sein:

Gewöhnliches Toluol wurde durch Eingiessen flüssiger Luft bis zur teilweisen Erstarrung abgekühlt. Das gereinigte Toluol wurde in ein verschlossenes Rohr gebracht, in welches ein umgekehrtes Wattefilter eingeführt war. Beim Eintauchen dieses Rohres in das gekühlte Toluol erstarrte das reine Toluol langsam unter Bildung grosser Kristalle; nach Erstarrung von etwa einem Drittel wurde der irgendwelche Unreinheiten enthaltende nicht erstarrte Anteil abfiltriert. Die Kristalle lieferten nach dem Schmelzen die Probe *B*.

6. Äther. Derselbe wurde aus absolutem Alkohol in der üblichen Weise hergestellt und über Phosphorpentoxyd bis zur Konstanz des Siedepunktes fraktioniert. Die Ätherproben wurden in dreifach verschiedener Weise behandelt. Probe *A* wurde über Phosphorpentoxyd in die Flasche überdestilliert, welche zu ihrer Aufnahme bestimmt war. Probe *B* war ein Teil von *A*, der reichlich drei Tage über Phosphorpentoxyd gestanden hatte, und der dann mit Quecksilber zur Entfernung von etwa vorhandenem Äthylperoxyd geschüttelt worden war; der Äther wurde hierauf in noch zu beschreibender Weise über Phosphorpentoxyd nach der Wägekugel hinüberdestilliert. Da die Proben *A* und *B* überraschender Weise dieselbe Dichte zeigten, und da es möglich war, dass die Reinigungsmethoden etwas zu wünschen übrig liessen, so wurde ein Teil von *B*, ähnlich wie für Toluol beschrieben, zum Erstarren gebracht. Wir füllten die Substanz in ein Rohr, das in gefrorenen ge-

wöhnlichen Äther eingesetzt war, und liessen den reinen Äther teilweise (zu einem Drittel etwa) erstarren. Es bildeten sich grosse helle Kristalle, einige gegen 5 cm lang, die von der Mutterlauge durch Filtration getrennt wurden. Die Kristalle bildeten nach dem Schmelzen Probe *C*.

7. Methylalkohol. Aus reinem Methylalkohol wurde Methyloxalat hergestellt, dass nach dem Kristallisieren bis zum Verschwinden der Jodoformreaktion mit Wasser gewaschen wurde. Der Ester wurde mit Kali zersetzt und der Alkohol mit Kalk (von bester Qualität) getrocknet, der heftig und augenblicklich mit dem Wasser reagierte. Die Probe wurde über Kalk destilliert, bis der Siedepunkt konstant geworden war.

Es ist die Konstanz des Siedepunktes, und nicht eine bestimmte Siedetemperatur, die wir als Kriterium der Reinheit betrachten. Eine Temperatur ganz genau festzustellen, ist ein schwieriges Unternehmen, das für unsern Zweck überflüssig ist.

Versuchstemperaturen.

Die Temperaturen betrugen annähernd 100, 115 und 130°. Sie wurden durch Einsetzen der zu erhitzenden Rohre in Dampf von reinem Chlorbenzol hergestellt, das sorgfältigst fraktioniert worden war, um einen konstanten Siedepunkt unter korrespondierenden reduzierten Drucken zu erzielen. Die Anordnung war nicht wesentlich von der früher beschriebenen[1]) verschieden; alle Verbindungen waren luftdicht zugeschmolzen und die Temperatur konnte beliebig von Tag zu Tag innerhalb 0·01° reproduziert werden.

Da zum Vergleich der Dichten der oben genannten Stoffe Sauerstoff verwendet wurde, so musste seine Dichte bei diesen Temperaturen bestimmt werden. Anstatt einer direkten Bestimmung dieser Dichten wurde jedoch der Koeffizient der Ausdehnung des Gases zwischen 0 und 130° an einem unbekannten Gewicht direkt ermittelt; er betrug $^1/_{272{\cdot}52} = 0{,}0036694$. Das Gewicht eines Liters Sauerstoff bei 0° beträgt, als Mittel aus den Bestimmungen von Regnault, Jolly, Leduc und Rayleigh, 1,42961 g; diese Zahl wurde als Grundlage der Berechnung angenommen.

Da der Ausdehnungskoeffizient des Sauerstoffs durch eine Methode bestimmt wurde, die praktisch mit der für die Dichtebestimmungen angewandten identisch war, so erscheint es passend, die Beschreibung dieser Versuche erst nach Schilderung des Apparates zu geben.

[1]) Trans. Chem. Soc. 1885.

Beschreibung des Dichteapparates.

Der Apparat besteht im wesentlichen aus dem Volumenrohr A und dem Druckrohr B (Fig. 1), die durch ein kurzes Stück dickwandigen Gummischlauch verbunden sind. Das Volumenrohr A besteht aus einem Glasrohr von etwa 20 mm Durchmesser und etwa 780 mm Länge und ist am untern Ende nahe der Ansatzstelle des Seitenrohres a zusammengezogen. Die Spitze ist kappenartig, wie in der Fig. ersichtlich, aufgeblasen; der so erhaltene Raum b dient einem doppelten Zweck: der Aufnahme des Wägegefässes nach seiner Einführung und auch der Zurückhaltung einer kleinen Quecksilberkugel q. Das Wägegefäss wird so gehindert, auf der Oberfläche des Quecksilbers in A zu schwimmen und die Glasspitzen 1, 2, 3 u. s. w. abzubrechen. Die Quecksilberkugel entsendet bei Erhitzung des Rohres Dampf, und der Raum wird rasch mit diesem gesättigt; wie die Versuche gezeigt haben, braucht bei Weglassung dieser Vorkehrung der Druck des Quecksilbers infolge der grossen Dichte und demgemäss der langsamen Diffusion des Quecksilberdampfes viele Stunden, ehe er sein Maximum erreicht.

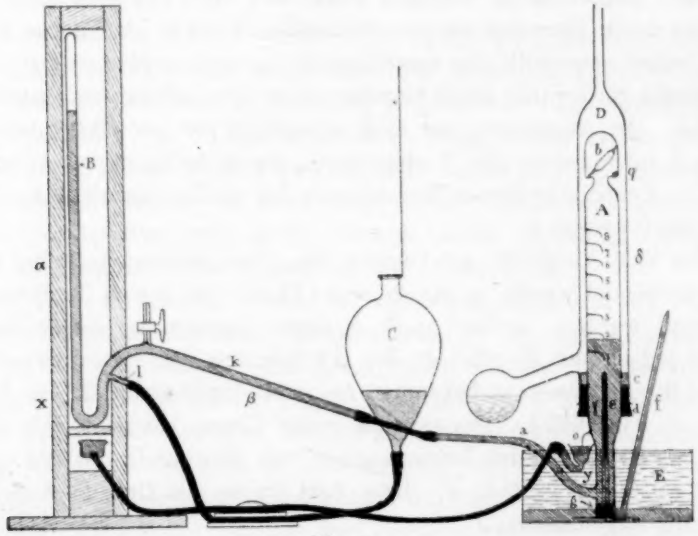


Fig. 1.

Das ganze Rohr ist in einen Mantel D eingehüllt, der während des Versuchs Dampf von Chlorbenzol enthält, und das obere Ansatzstück von D dient zur Regulierung des Druckes, unter welchem das Chlorbenzol siedet. Das ganze Röhrensystem ruht auf einem Kork g in Quecksilber, das sich in einem Gefäss E befindet, durch welches

Wasser zirkuliert. Die Temperatur des Volumenrohres A ist vom obern Ende bis zum Quecksilber c, das den Gummistopfen d vor dem Angriff durch das heisse Chlorbenzol schützt, die des Chlorbenzoldampfes; die des im Wasser stehenden Teiles ist auch bekannt; und die des Zwischenstückes wird mittels eines Thermometers bestimmt, dessen Kugel e ebensolang ist wie der Rohrteil von unbekannter Temperatur; die Temperatur wird so durch Integration zwischen dem Punkte e und der Oberfläche des Wassers ermittelt. Die Ablesung der Temperatur geschieht am Thermometerrohr f.

Die Dampfvolumen werden bestimmt, indem die Oberfläche des Quecksilbers an einen der Punkte 1—3 gebracht wird; dieselben werden durch Spitzen aus blauem emailliertem Glas gebildet, das in der von Lord Rayleigh empfohlenen Weise am Wetzsteine mit Öl geschliffen ist. Um ein für alle Male die durch die verschiedenen Punkte angezeigten Volume zu bestimmen, wurden an den Enden a und g des Rohres Hähne angebracht, wie in Fig. 2 zu sehen. Das Rohr wurde vollständig mittels einer Töplerschen Pumpe evakuiert, und mit warmem Quecksilber gefüllt; bei Anschliessung einer Fleusspumpe an das Austrittsrohr der Wägeflasche floss das Quecksilber durch das kapillare Ende des Hahnes h nach F. Die Quecksilberoberfläche wurde bis unterhalb des in Frage stehenden Punktes 1 gebracht, die Fleusspumpe von F entfernt und durch rasche Drehung des Hahnes das Quecksilber bis nahe der Spitze 1 gehoben. Die Einstellung geschah mit Hilfe einer Lupe. Während der Kalibrierung war das ganze Rohr mit Wasser von bekannter Temperatur umgeben. Der mittlere Fehler betrug etwa $^1/_{80000}$ des Gesamtvolumens.

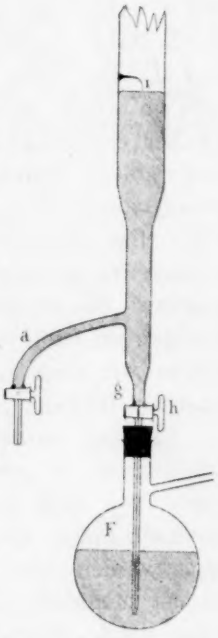


Fig. 2.

Nach der Kalibrierung galt es zunächst, die Vertikaldistanz zwischen den Punkten 1—3 und einer Spitze 0 (Fig. 1) zu bestimmen, die an der Aussenseite des Rohres unterhalb des Mantels gelegen ist. Das Volumenrohr wurde der Skala B gegenübergestellt und mittels eines Bleilotes vertikal gemacht; die Entfernungen wurden mit einem Fernrohr auf 0,02 mm genau abgelesen. Um an diesen Differenzen die erforderlichen Korrekturen anzubringen, musste die lineare Ausdehnung des Glases bekannt sein; mit genügender Annäherung wurde $^1/_3$ der be-

sonders ermittelten kubischen Ausdehnung der betreffenden Glassorte (0·000029) als Koeffizient der linearen Ausdehnung gesetzt. Die kubische Ausdehnung musste natürlich auch behufs Korrektur der abgelesenen Volumen bekannt sein.

Das Manometer bestand aus einem Glasrohr *B*, das 100 cm lang und 13 mm weit war. Es wurde mit Quecksilber gefüllt und im Vakuum ausgekocht. Dies verursacht keine Schwierigkeiten, vorausgesetzt, dass das Rohr vor dem Trocknen durch Auswaschen mit Chromsäure-Schwefelsäure und darnach mit destilliertem Wasser sorgfältig von Staub befreit worden ist. Das seitliche Rohr *k* ist an der höchsten Stelle mit einem Hahn versehen, durch welchen etwaige Luftblasen entweichen können. Der kurze Schenkel des U-Rohres ist durch das Seitenrohr *l* und ein Stück dickwandigen Gummischlauch mit dem Quecksilberbehälter *C* verbunden. Die endgültige Einstellung der Quecksilberoberfläche auf die Punkte im Volumenrohr *A* wird mittels einer Schraubenpresse bewerkstelligt, die aus zwei Holzstücken und einer Schraube besteht. Das Manometer ist in einen Wassermantel eingeschlossen, in welchen ein genaues Thermometer taucht. Die Skala war von Zeiss geliefert. Sie wurde mittels eines verstellbaren Mikroskops unter Ablesungen auf 0·001 mm geprüft und auf 0·03 genau gefunden; hiernach stellten wir eine Korrektionstabelle her, mittels deren die Ablesung innerhalb 0·01 mm genau gemacht wurden.

Um eine Ausdehnung der Skala zu vermeiden, wurde dass heisse Volumenrohr in einiger Entfernung aufgestellt, und die Oberfläche wurde von dem äussern Punkt des Volumenrohres mittels zweier Quecksilbernäpfe mit Verbindungsschlauch zur Skala übergeführt. Die Näpfe wurden nahe in Augenhöhe gebracht und Quecksilber eingefüllt, bis der Meniskus gerade noch eine Spur unterhalb der Fläche der Spitze stand. Mittels einer Schraube wurde durch gelindes Zusammendrücken des Verbindungsschlauches die Quecksilberfläche so eingestellt, dass sie genau die Spitze berührte. Die Quecksilberfläche an der Skala befindet sich in gleicher Höhe, und wir konnten die senkrechte Entfernung des äussern Punktes und folglich auch aller innern Spitzen von der Quecksilberoberfläche im Manometer bestimmen.

Die Ablesung der Quecksilberhöhen im Napf und im Manometer geschah mit einem Fernrohr, das in 3 m Entfernung stand. Mittels einer einfachen Vorrichtung, die unsers Wissen auf Professor Poynting zurückzuführen ist, lassen sich Ablesungen von 0·01 mm Genauigkeit leicht erzielen. Sie besteht aus einem dem Teleskop gegenüber befindlichen Stück von genau planparallelem Glas, das mittels eines

Zeigers um einen bestimmten Winkel gedreht werden kann. Die Drehung dieser Glasplatte verschiebt das betrachtete Objekt; man kann leicht die Teilstriche, die einer Entfernung von 1 mm an der Skala entsprechen, an einem Kreisbogen mit Sinuseinteilung zählen; und so lassen sich Hundertstel eines Millimeters direkt und leicht bestimmen. Die Einrichtung liefert einen einfachen und wohlfeilen Ersatz für ein Kathetometer, ohne an Genauigkeit den besten Instrumenten dieser Art nachzustehen.

Um während der Füllung der Kugeln die Absorption von Feuchtigkeit zu verhindern, wurde diese Operation im Vakuum mittels der in Fig. 3 dargestellten Einrichtung ausgeführt. Die kleine Kugel x ist etwa 2 cm weit; mit ihr sind eine Anzahl kleiner Wägegefässchen y verbunden; anderseits ist x durch ein Rohr mit dem etwas grössern Gefäss z verbunden.

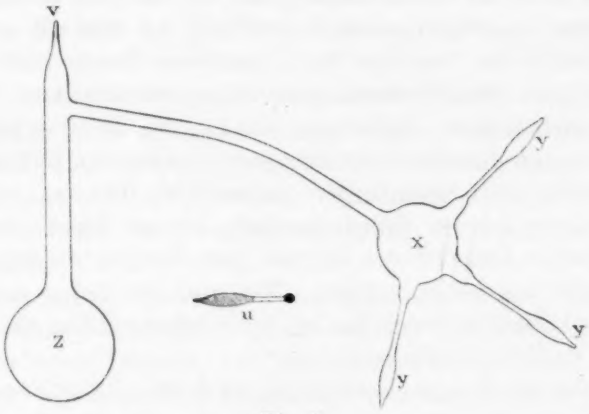


Fig. 3.

Nach Herstellung dieses Apparates wird eine kleine Menge Phosphorpentoxyd in z eingeführt, und das Ganze evakuiert und bei v zugeschmolzen. Man lässt es dann lange Zeit stehen, so dass alle bei der Herstellung und dem Verschluss des Apparates eingeführte Feuchtigkeit absorbiert werden kann, die Spitze v wird dann abgebrochen und die Flüssigkeit eingeführt; der Apparat wird wiederum evakuiert und bei r verschlossen. Endlich, nachdem die Flüssigkeit viele Stunden in Berührung mit dem Anhydrid gestanden hat, wird eine Quantität nach x überdestilliert und damit in die Gefässchen z gebracht; diese werden mittels einer feinen Lötrohrflamme in solcher Weise abgeschmolzen, dass ein langer kapillarer Fortsatz an y zurückbleibt, der keine Flüssigkeit oder fremde Gase, sondern nur den Dampf der be-

treffenden Flüssigkeit enthält. Die Grösse der Gefässchen y wird für jede Substanz aus dem Molekulargewicht und der Dichte der fraglichen Flüssigkeit annähernd berechnet; nach dem Verschliessen wird der Endpunkt derart verschmolzen, dass er einen Knopf von etwa 1—2 mm Durchmesser bildet, und mit dem Glasmesser wird ein feiner Riss in der Kapillare, etwa 1 cm vom Ende entfernt, angebracht (s. Fig. 3 u). In dem Falle von Methylalkohol wurde Kalk statt Phosphorsäureanhydrid verwendet.

Genauigkeitsgrenzen.

Die Genauigkeit der Endresultate hängt von der Messung von vier Grössen ab, nämlich Druck, Volumen, Temperatur und Gewicht der in das Volumenrohr eingeführten Flüssigkeit. Der geringste Druck, der mit diesem Apparat gemessen worden ist, beträgt 220 mm. Die Einteilung der Skala ist bei Anbringung der aus der oben erwähnten Kalibrierungstafel zu entnehmenden Korrektionen auf 0·01 mm genau. Die in den Tabellen der folgenden Seiten gegebenen Drucke sind die Differenzen zwischen zwei Bestimmungen, wobei jede von ihnen das Mittel aus drei unabhängigen Ablesungen ist, für die die Quecksilberfläche neu auf den betreffenden Punkt eingestellt worden ist. In keinem Falle differierten die acht Einstellungen um mehr als 0·05 mm, während sie in den weitaus meisten Fällen innerhalb 0·03 mm lagen; der höchste Ablesungsfehler bezüglich des Druckes kann darnach zu etwa 0·05 mm oder 1:4000 angegeben werden. Wie aus den unten angegebenen Kurven und Tabellen ersichtlich ist, weicht nur zufällig ein Punkt so weit vom Verlauf der Kurve ab.

Der von der Volumenbestimmung im Rohre A herrührende Fehler kann vernachlässigt werden; dies geht aus dem folgenden Resultat einer doppelt ausgeführten Kalibrierung hervor:

	16. Februar	5. März
I.	228·947	228·962
II.	201·866	201·856
III.	179·473	179·463
IV.	156·399	156·379
V.	114·734	114·742
VI.	95·171	95·167

Die Temperatur des Dampfmantels kann leicht innerhalb 0·20° konstant erhalten werden durch beliebige Einstellung des Druckes, unter welchem die Flüssigkeit siedet; dies ist im Verlauf der Untersuchung oft festgestellt worden. Die Temperatur, bei der die Mehrzahl der Versuche ausgeführt worden sind, ist 130°; die absolute Temperatur war

also 403°, und eine Änderung von 0·02° ruft einen Fehler von 1:20000 hervor.

Die Wägungen wurden mit einer langarmigen Oertlingschen Wage ausgeführt, welche bei wiederholten Wägungen mit Beobachtung der Schwingungen Übereinstimmung innerhalb 0·00002 g lieferte; Doppelwägungen einer Toluolprobe und einer Kugel mit Methylalkohol ergaben z. B. die folgenden Zahlen, die die erreichbare Genauigkeit illustrieren:

	Toluol	Methylalkohol
I.	0·77528 g	0·39244 g
II.	0·77527 g	0·39242 g

Da jeder Versuch zwei Wägungen verlangt, eine des vollen, und eine des leeren Gefässchens, so war der gesamte mögliche Fehler etwa $^1/_{25}$ mg, oder 0·00004 mg. Da das durchschnittliche Gewicht der Substanz gegen 0·15 g betrug, so konnte der Fehler 1:4000 betragen, und dies ist ungefähr der Grad der Übereinstimmung, den wir fanden, wenn mehr als ein Versuch mit derselben Substanz ausgeführt wurde.

Ausdehnungskoeffizient des Sauerstoffs.

Wie schon oben auseinandergesetzt wurde, war die Bestimmung dieses Koeffizienten notwendig, um die Dampfdichten direkt mit der Dichte des Sauerstoffs zu vergleichen. Was praktisch ausgeführt wurde, war die Bestimmung der Versuchstemperaturen in Graden des Sauerstoffthermometers.

Die tatsächlichen Dichten der verschiedenen Dämpfe wurden bei drei Temperaturen ermittelt, nämlich bei den Siedetemperaturen des Chlorbenzols unter Drucken von 292·75 mm, 468·5 mm und 719·0 mm Quecksilber. Um diese Temperaturen zu bestimmen, wurde der durch ein konstantes Volumen von Sauerstoff ausgeübte Druck gemessen, zuerst bei der Temperatur des schmelzenden Eises; dann bei 99·82°, der Temperatur von siedendem Wasser bei einem Druck von 755·1 mm, drittens bei der Siedetemperatur des Chlorbenzols unter einem Druck von 292·75 mm; und endlich mit Chlorbenzol unter einem Druck von 719·0 mm.

Für diesen Zweck wurden die Teile A und D des Apparates, Fig. 1 durch die in Fig. 4 dargestellten Teile ersetzt. Hier ist a' ein engeres Rohr von etwa 92 ccm Volumen; dasselbe wurde sorgfältig getrocknet, mit warmem, trocknem Quecksilber gefüllt und das Quecksilber durch vollkommen trocknen Sauerstoff, der durch Zersetzung von Kaliumpermanganat hergestellt worden war, verdrängt. Das Rohr a wurde dann mit dem Manometer verbunden, nachdem das Thermo-

meter e' eingesetzt worden war. Es wurde dann successiv mit Chlorbenzol, mit Wasser und mit Eis umgeben.

Für jede Messung wurden eine Anzahl Ablesungen gemacht, die weiter unten angeführt sind. Zunächst ist es nötig, die verschiedenen Korrektionen auseinanderzusetzen, die an den Ablesungen anzubringen waren.

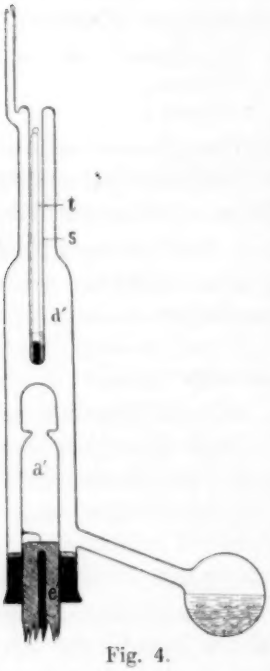


Fig. 4.

Diese lassen sich am besten mit Hilfe der Buchstaben von Fig. 1 verständlich machen.

Der Teil α der Manometersäule ist umgeben von fliessendem Wasser, dessen Temperatur ermittelt wird; hier muss durch eine Korrektion die Höhe der Quecksilbersäule auf 0^0 bezogen werden. Diese Korrektion ist in der Tabelle unter a wiedergegeben.

Der Teil β, der die Verbindung zwischen Manometer und Volumenrohr darstellt, ist ohne Mantel; jedoch seine vertikale Höhe ist gering, und ein Fehler von selbst einigen Graden ist ohne Bedeutung; die Korrektion ist unter b zu finden.

Die Temperatur von γ, dem untern Teile des Volumenrohres, wird mittels des schon beschriebenen langkugeligen Thermometers bestimmt, und diese Korrektion ist unter c gegeben; die Temperatur von δ, dem obern Teile, ist die des Dampfmantels, und die Korrektion findet sich unter d. Korrektionen für die Teile x und y sind nicht so wichtig, da x klein ist, und da die zwei Schenkel von y dieselbe Länge und dieselbe Temperatur haben. Eine konstante Korrektion von einigen Hundertstel Millimetern wurde für den Teil x ausgeführt, wenn die Temperatur von α viel niedriger als die Zimmertemperatur war.

Weitere Korrektionen waren anzubringen für die Kapillardepression im Manometerrohre und den Dampfdruck in dem Volumenrohre; die erstere ist in den Zahlen unter der Bezeichnung „Manometer“ schon enthalten. Ist die tatsächliche Ablesung am Manometer $= m$, so ist die wahre Höhe gleich $m - a - b - e$, wo e die auf den Dampfdruck des Quecksilbers in dem Volumenrohr bezügliche Korrektion ist. Davon ist die Höhe des Quecksilbers im Volumenrohr abzuziehen. Die Lage der äussern Spitze o (Fig. 1) wird direkt gemessen; zu ihrer Höhe muss

die Vertikaldistanz zwischen den Punkten 0 und 1, sowie die Korrektion für die lineare Ausdehnung des Glases addiert werden; Punkt $(0-1)+f$ gibt die wirkliche Höhe des Quecksilbers, die eine Temperaturkorrektion durch Abzug der Grössen e und d erfahren muss; daher gilt:

Druck (korr. auf 0°) = $(m-a-b-e)$ — (Punkt 0 + Punkt $(0-1)+f-c-d$);
„ „ „ „ = $(m+c+d)$ — (Punkt 0 + Punkt $(0-1)+f+a+b+c$).

Die so gefundenen Drucke mussten schliesslich um die Volumenänderung korrigiert werden, die durch die kubische Ausdehnung des Glases bedingt ist; diese Korrektion ist unter k gegeben. Für diese Versuche ist die auf den Teil x anzuwendende Korrektion = 0·06 mm.

Der Mantel d' (Fig. 4) wurde so konstruiert, dass man das genaue Thermometer t in das innere Rohr s einsenken konnte; und es war so möglich, die Werte seiner Gradeinteilung in Graden der Sauerstoffskala anzugeben.

Tabelle 1.

Ausdehnungskoeffizient des Sauerstoffs.

I. Temperatur 0° C.

A.	Länge	= 542 mm			Temperatur	= 8·9°			
B.	„	= 172 „			„	= 15·8°			
C.	„	= 118 „			,	= 7·8°			
D.	„	= 16 „			„	= 0·0°			
Manometer	(1)	719·33	(2)	719·34	+ Punkt 0	(1)	21·51	(2)	21·50
+ c	„	0·17	„	0·17	+ Punkt $(0-1)+f$	„	113·79	„	113·79
+ d	„	0·00	„	0·00	+ a	„	0·84	„	0·84
+ 0·06	„	0·06	„	0·06	+ b	„	0·49	„	0·49
X	=	719·56	„	719·57	+ e	„	0·00	„	0·00
						Y =	136·63		136·62

Folglich $P = (X-Y)$ = (1) 582·93; (2) 582·95
Mittlerer Druck = 582·94.

II. Temperatur die des unter einem Druck von 755·1 mm siedenden Wassers = 99·82°.

A.	Länge	= 752 mm		Temperatur	= 8·5°	
B.	„	= 172 „		„	= 17·4° bis 17·7°	
C.	„	= 118 „		„	= 48·0° bis 48·3°	
D.	„	= 16 „		„	= 99·82°.	
Manometer		(1) 929·79	(2) 929·81		(3) 929·84	
+ c		„ 1·02	„ 1·03		„ 1·03	
+ d		„ 0·29	„ 0·29		„ 0·29	
+ 0·06		„ 0·06	„ 0·06		„ 0·06	
		X = 931·16	931·19		931·22	

Punkt 0	(1) 21·22	(2) 21·22	(4) 21·25
+ Punkt $(0-1)+f$	„ 113·84	„ 113·84	„ 113·84
+ a	„ 1·16	„ 1·16	„ 1·16
+ b	„ 0·54	„ 0·55	„ 0·55
+ e	„ 0·26	„ 0·26	„ 0·26
	Y = 137·02	137·03	137·06
Folglich $P = (X-Y)$ =	(1) 794·14	(2) 794·16	(3) 794·16
+ k	„ 2·30	„ 2·30	„ 2·30
Wahrer Druck	„ 796·44	„ 796·46	„ 796·46
Mittlerer Druck	= 796·453 mm.		

III. Temp. die des unter einem Druck von 292·75 mm siedenden Chlorbenzols = 99·71°.

A. Länge	= 752 mm	Temperatur	= 8·6°
B. „	= 172 „	„	= 18·4° bis 18·6°
C. „	= 118 „	„	= 48·8° bis 49°
D. „	= 16 „	„	= 99·71°.

Manometer	(1) 929·59	(2) 929·60	(3) 929·62
+ c	„ 1·04	„ 1·04	„ 1·04
+ d	„ 0·29	„ 0·29	„ 0·29
+ 0·06	„ 0·06	„ 0·06	„ 0·06
	X = 930·98	930·99	931·01
Punkt 0	(1) 21·21	(2) 21·23	(3) 21·23
+ Punkt $(0-1)+f$	„ 113·84	„ 113·84	„ 113·84
+ a	„ 1·16	„ 1·16	„ 1·16
+ b	„ 0·57	„ 0·57	„ 0·57
+ e	„ 0·26	„ 0·26	„ 0·26
	Y = 137·04	137·06	137·06
Folglich $P = (X-Y)$ =	(1) 793·94	(2) 793·93	(3) 793·95
+ k	„ 2·30	„ 2·30	„ 2·30
Wahrer Druck	„ 796·24	„ 796·23	„ 796·25
Mittlerer Druck	= 796·24 mm.		

IV. Temp. die des unter einem Druck von 719 mm siedenden Chlorbenzols = 129·6°.

A. Länge	= 816 mm	Temperatur	= 8·1°
B. „	= 172 „	„	= 17·2° bis 17·4°
C. „	= 118 „	„	= 58·6°
D. „	= 16 „	„	= 129·60°.

Manometer	(1) 993·65	(2) 993·62	(3) 993·60	(4) 993·64
+ c	„ 1·34	„ 1·34	„ 1·34	„ 1·34
+ d	„ 0·37	„ 0·37	„ 0·37	„ 0·37
+ 0·06	„ 0·06	„ 0·06	„ 0·06	„ 0·06
	X = 995·42	995·39	995·37	995·41

Punkt 0	(1) 21·26	(2) 21·26	(3) 21·24	(4) 21·24
Punkt $(0-1)+f$	„ 113·86	„ 113·86	„ 113·86	„ 113·86
$+a$	„ 1·19	„ 1·19	„ 1·19	„ 1·19
$+b$	„ 0·54	„ 0·54	„ 0·53	„ 0·53
$+e$	„ 1·12	„ 1·12	„ 1·12	„ 1·12
X	= 137·97	137·97	137·94	137·94
$P=(X-Y)$	= 857·45	857·42	857·43	857·47
$+k$	= 2·49	2·49	2·49	2·49
Wahrer Druck	= 859·94	859·91	859·92	859·96
Mittlerer Druck	= 859·93.			

Aus den obigen Zahlen findet man als Ausdehnungskoeffizient des Sauerstoffs zwischen 0° und 100°

$$= 0{\cdot}0036694.$$

Die Siedetemperatur des Chlorbenzols

bei 292·75 mm = 99·71°;

bei 719·00 mm = 129·6°;

und nach Vergleich mit dem Thermometer in S ist die Temperatur

bei 468·5 mm = 114·9°.

Hierbei sind alle Werte in Graden der Sauerstoffskala angegeben.

Versuchsverfahren.

Vor jedem Versuch wurde das Volumenrohr sorgfältig mit destilliertem Wasser und mit reinem Alkohol ausgewaschen und dann getrocknet. Hierauf wurde es mittels eines Gummistopfens an eine Töplersche Luftpumpe angeschlossen, wobei ein Rohr mit Phosphorpentoxyd zwischen Rohr und Pumpe geschaltet wurde. Das seitliche Rohr a (Fig. 1) wurde durch ein kurzes Stück dickwandigen Gummischlauch mit einem Kapillarrohr verbunden, das in reines trockenes Quecksilber tauchte; dieser Gummischlauch wurde durch einen Schraubenquetschhahn geschlossen. Das Volumenrohr wurde dann in einen langen Glasmantel eingeschlossen, an den an der einen Seite nahe dem untern Ende ein Siedegefäss angeschmolzen war; dasselbe enthielt Brombenzol, dessen Dampf das Rohr längere Zeit bei einer Temperatur von 160° hielt, während dessen von Zeit zu Zeit mit der Pumpe evakuiert wurde. Nach dem Abkühlen liessen wir Quecksilber durch das an a angeschlossene Kapillarrohr eintreten, bis das Volumenrohr vollständig gefüllt war. Nach dieser Behandlung werden beim Erhitzen auf die Versuchstemperatur von 130° keine Gasblasen entwickelt. Das Rohr wurde dann von der Pumpe entfernt, die Gummistopfen mit dem Trockenrohr weggenommen und das Volumenrohr mit der Öffnung nach unten in einen Quecksilbertrog gesetzt.

Das vorher abgewogene Gefässchen mit der Flüssigkeit wurde dann am Einschnitt unter Quecksilber abgebrochen, und die zwei Teile wurden unmittelbar unter die Mündung des Volumenrohres gebracht; hier steigen sie in die Höhe und gelangen in die Erweiterung am obern Ende.

Da die Kugel nicht vollständig mit Flüssigkeit angefüllt ist, so geht hierbei nichts verloren; im Gegenteil dringt Quecksilber sofort nach dem Abbrechen der Spitze in den kapillaren Teil, der nur Dampf unter sehr niedrigem Druck enthält.

Das Volumenrohr wird hierauf vom Quecksilbertroge entfernt, wobei die Mündung mit dem Finger verschlossen wird, und in nahezu vertikale Stellung gebracht; dann wird das Thermometer *e* eingeführt und das Seitenrohr mit dem Manometer verbunden. Der Mantel wird über das Volumenrohr gestülpt und nach genauer Einstellung in senkrechte Richtung wird das engere Rohr am obern Ende von *D* zu einem Druckrohre zugeschmolzen und der Druck, unter welchem das Chlorbenzol sieden soll, eingestellt.

Während dieser Operation bleibt das Gefässchen in der obern Erweiterung von *A*, zusammen mit einer kleinen Kugel Quecksilber, die rasch Dampf abgibt; der schwere Quecksilberdampf fällt nieder und mischt sich mit dem Dampf der Flüssigkeit; nur auf diese Weise lässt sich eine Sättigung des Raumes mit Quecksilberdampf ohne starke Verzögerung erzielen.

Nach Beendigung des Versuchs wird der *a* und *k* verbindende Schlauch zugeschraubt, von *k* entfernt und mit einer Flasche verbunden, in welcher mittels der Fleusspumpe ein partielles Vakuum hergestellt worden ist; der grössere Teil des Quecksilbers wird in dieser Weise aus dem Volumenrohre entfernt. Der Gummischlauch wird wieder geschlossen, von der Flasche entfernt und mit einem Kapillarrohr von enger Bohrung versehen; bei Öffnung des Quetschhahnes tritt die Luft langsam in das Rohr ein, ohne das Quecksilber in zu lebhafte Bewegung zu bringen. Wenn das Volumenrohr mit Luft gefüllt ist, werden Stopfen und Thermometer entfernt; etwa anhaftende Quecksilberkügelchen werden aus dem Innern mittels eines Pinsels entfernt und die zwei Stücke des Gefässchens und die Quecksilberkugel von dem obern Ende der Röhre auf eine reine Platte gebracht; beides wird getrocknet und für sich gewogen, und das Volumen von dem Volumen der Röhre abgezogen. Zur grössern Genauigkeit war das spezifische Gewicht der zur Herstellung des Gefässchens gebrauchten Glassorte bestimmt worden.

Wir haben alle diese Operationen in ausführlicher Weise beschrieben, da ohne die Anwendung dieser Massregeln der Versuch

fehlerhafte Resultate gibt. Erst nach mannigfachen fehlgeschlagenen Versuchen wurde nach und nach das richtige Versuchsverfahren ermittelt.

Versuchsergebnisse.

Wir geben einen vollständigen Bericht über einen Versuch mit allen notwendigen Korrektionen, um über die Art der Anbringung derselben keine Unklarheit zu lassen. Es ist jedoch unnötig, für die übrigen Versuche mehr als die Endwerte anzuführen, da etwaige arithmetische Fehler, die bei Ausführung der Korrektionen oder bei der Durchführung der Berechnungen sich eingeschlichen haben könnten, automatisch beim Zeichnen der Kurve zu Tage treten müssten. Solcher Fälle wurden verschiedene gefunden, doch stellte sich beim Nachprüfen der Berechnung stets heraus, dass es sich dabei um einfache Rechenfehler handelte.

In den folgenden Tabellen sind auch besondere Angaben über die Kompressibilität gemacht. Es ist zu bemerken, dass der Druck hierbei von 40 mm bis etwa 100 mm variiert. Es wäre unmöglich, mit genügender Genauigkeit bei dem zur Verfügung stehenden Raume eine Stoffmenge abzuwägen, die den geringen Betrag des erforderlichen Dampfes liefert; daher wurde die Substanzmenge bei diesen Versuchen nur in grober Annäherung bestimmt. Die Kompressibilitätskurve zeigt ein Anwachsen von pv für Abnahme des Druckes und hängt darum nicht stetig mit der Dichtekurve zusammen; wird ihre Lage aber verschoben, so bildet sie eine Fortsetzung jener. Die Änderung der Lage lässt sich leicht bewerkstelligen, da die zwei Kurven einander regelmässig überdecken. Der Faktor, mit welchem die Kompressibilitätszahlen multipliziert werden müssen, um die Kurven zu einem stetigen Zusammenhang zu bringen, ist in jedem Falle angegeben.

Tabelle 2.

Methylalkohol. I.

Substanzmenge: = 0·088 19 g = m.
Volumenkorrektionen: $\alpha = 0{\cdot}176$ $\beta = 0{\cdot}099$ $(\alpha + \beta) = 0{\cdot}275$.
Temperatur = 129·60°; = Siedetemperatur des Chlorbenzols unter einem Druck von 719·2 mm;
Länge in mm: $A = (M - 177)$; $B = 168$; $C = 118$.

Punkt	1	2	3	4	5
Länge in D	21	86	138	195	246
Volumen in ccm:	228·962	201·856	179·463	156·379	134·656
$\alpha + \beta^{*}$	0·275	0·275	0·275	0·275	0·275
	228·687	201·581	179·188	156·104	134·381
h	0·858	0·756	0·674	0·587	0·504
Wahres Volumen	229·54	202·34	179·88	156·69	134·88

Temperatur von A	16·6°	16·6°	16·2°	16·4°	16·4°
„ „ B	18·5°	19·0°	18·7°	19·0°	19·0°
„ „ C	69·0°	69·5°	69·5°	69·5°	69·3°
Manometer	450·89	555·25	650·03	760·17	881·30
+ 0·06	0·06	0·06	0·06	0·06	0·06
+ c	1·47	1·48	1·48	1·48	1·48
+ d	0·49	2·01	3·22	4·55	5·73
X =	452·91	558·80	654·79	766·26	888·57
Punkte	126·85	192·05	245·64	300·69	352·48
+ f	0·11	0·18	0·23	0·29	0·34
+ Punkt 0	23·73	23·88	23·83	23·78	23·75
+ a	0·82	1·13	1·38	1·72	2·08
+ b	0·56	0·58	0·57	0·58	0·58
+ e	1·10	1·10	1·10	1·10	1·10
Y =	153·17	218·92	272·75	328·16	380·83
$P = X - Y$	299·74	339·88	382·04	438·10	508·24
Pv / mT	1940·2	1939·2	1937·8	1935·7	1933·2

Methylalkohol. II.

Substanzmenge: = 0·104 27 g. Temperatur = 129·60° [1]).

Volumen in ccm	229·61	202·40	179·92	156·75
Druck in mm	363·82	401·19	451·01	517·11
Pv / mT	1937·6	1936·6	1935·3	1933·2

Kompressibilität.

Volumen	32·162	19·267	12·279
Druck	75·893	126·59	198·50
Faktor	0·79735	0·79735	0·79735
Pv / mT	1946·2	1944·9	1943·5

Pv / mT bei Nulldruck = 1947·3.

Äthyläther, Probe A. I.

Substanzmenge = 0·171 96 g = m. Temperatur = 129·6°.

Volumen in ccm	229·48	202·27	179·79	156·62	134·82	95·18
Druck in mm	256·06	287·08	322·68	370·00	429·24	605·48
Pv / mT	839·82	839·66	838·99	838·04	836·90	833·40

Substanzmenge dieselbe. Temperatur = 99·71°.

Volumen in ccm	229·28	202·09	179·64	156·47	134·70	95·096
Druck in mm	234·21	265·57	298·47	342·06	396·74	559·38
Pv / mT	838·94	838·50	837·65	836·22	834·90	831·06

Probe B. II.

Substanzmenge = 0·183 03 g = m. Temperatur = 99·71°.

Volumen in ccm	229·21	202·02	179·56	156·41	134·63	95·024
Druck in mm	249·37	282·64	317·68	364·14	422·38	595·35
Pv / mT	838·97	838·10	837·32	835·99	834·66	830·37

[1]) Bei diesem Versuch wurde für den Dampfmantel eine Probe von Chlorbenzol verwendet, die sich nachträglich als unrein herausstellte, indem ihr Siedepunkt um mehrere Zehntelgrad variierte; sie enthielt auch Feuchtigkeit.

Probe C. III.

Substanzmenge = 0·158 06 g = m. Temperatur = 129·6°.

Volumen in ccm	279·76	134·77	95·136
Druck in mm	296·84	395·03	557·61
Pv/mT	839·54	837·62	834·64

Kompressibilität bei 129·6°.

Volumen in ccm	57·394	30·274	18·136	11·551
Druck in mm	40·047	75·893	126·59	198·60
Faktor	0·36678	0·36678	0·36678	0·36678
Pv/mT	843·03	842·71	842·08	841·00

Pv/mT bei Nulldruck = 843·45

Toluol. Probe A. I.

Substanzmenge = 0·223 43 g = m. Temperatur = 99·71°.

Volumen in ccm	229·28	202·10	179·64	156·49	134·70
Druck in mm	242·03	273·88	307·70	352·07	407·33
Pv/mT	667·24	665·54	664·63	662·46	659·72

Substanzmenge dieselbe. Temperatur = 114·9°.

Volumen in ccm	229·37	202·18	179·72	156·56	134·76	95·141
Druck in mm	252·13	285·53	320·63	367·20	425·09	596·63
Pv/mT	668·09	666·89	665·70	664·14	661·80	655·76

Substanzmenge dieselbe. Temperatur = 129·6°.

Volumen in ccm	229·48	202·27	179·80	156·62	134·82	95·182
Druck in mm	262·05	296·89	233·48	381·97	442·36	620·99
Pv/mT	669·32	668·39	667·36	665·85	663·79	657·87

Probe B. II.

Substanzmenge = 0·241 81 g. Temperatur = 129·6°.

Volumen in ccm	229·50	202·29	179·81	95·079
Druck in mm	283·45	321·13	360·74	671·78
Pv/mT	669·00	668·06	666·83	656·88

Kompressibilität bei 129·6°.

Volumen in ccm	32·388	19·386	12·337
Druck in mm	75·893	126·59	198·50
Faktor	0·27411	0·27411	0·27411
Pv/mT	673·49	672·40	671·00

Pv/mT von den Versuchen I. und Kompressibilität = 674·40
" " " " II. " " = 674·73
Mittel = 674·57

Benzol. Probe A. I.

Substanzmenge = 0·267 00 g. Temperatur = 129·60°.

Volumen in ccm	179·937	162·09	142·87	126·39	107·05
Druck in mm	453·44	502·72	569·34	641·99	755·41
Pv/mT	789·48	788·49	787·09	785·17	782·52

Substanzmenge dieselbe. Temperatur = 99·71°.

Volumen in ccm	179·83	162·00	142·79	126·34
Druck in mm	418·86	464·19	525·46	592·44
Pv/mT	787·39	786·10	784·30	782·40

Probe B. II.

Substanzmenge = 0·186 06 g. Temperatur = 129·60°.

Volumen in ccm	229·24	202·08	179·62	156·48	134·71	114·69	95·075
Druck in mm	239·35	271·31	304·85	349·22	404·88	474·41	570·09
Pv/mT	792·24	791·61	790·64	789·03	787·52	785·64	782·61

Substanzmenge dieselbe. Temperatur = 99·71°.

Volumen in ccm	229·46	202·25	179·77	156·62	134·83	114·36	98·80
Druck in mm	258·84	293·32	329·62	377·82	438·12	513·50	617·98
Pv/mT	793·82	792·92	791·98	790·88	789·52	787·86	785·98

Kompressibilität bei 129·6°.

Volumen in ccm	55·505	29·276	17·532	11·162
Druck in mm	40·047	75·893	126·59	198·50
Faktor	0·35875	0·35875	0·35875	0·35875
Pv/mT	797·44	797·09	796·20	794·88

Pv/mT bei Nulldruck = 798·1.

Hexan. Probe A. I.

Substanzmenge = 0·294 24 g = m. Temperatur = 99·71°.

Volumen in ccm	218·37	198·47	153·86	132·93
Druck in mm	358·38	393·63	505·15	582·28
Pv/mT	714·54	713·30	709·63	706·71

Substanzmenge dieselbe. Temperatur = 114·90°.

Volumen in ccm	218·47	198·56	153·93	132·99
Druck in mm	373·27	409·98	526·33	607·21
Pv/mT	715·38	714·12	711·81	708·37

Substanzmenge dieselbe. Temperatur = 129·6°.

Volumen in ccm	239·11	218·56	198·64	175·73	153·99
Druck in mm	355·02	388·07	426·48	480·98	547·55
Pv/mT	717·44	716·83	715·99	714·33	712·63

Probe A. II.

Substanzmenge = 0·192 98 g. Temperatur = 129·60°.

Volumen in ccm	229·43	202·22	156·58	134·77	114·78	95·13
Druck in mm	243·67	276·04	355·54	412·34	483·01	580·73
Pv/mT	720·42	719·34	717·37	716·12	714·43	711·93

Substanzmenge dieselbe. Temperatur = 99·71°.

Volumen in ccm	229·23	202·05	179·59	156·44	134·65	114·68	95·133
Druck in mm	225·37	255·21	286·84	328·59	380·76	445·88	535·54
Pv/mT	719·21	717·85	716·97	715·62	713·77	711·67	708·65

Kompressibilität bei 129·60°.

Volumen in ccm	52·472	27·660	16·562	10·540
Druck in mm	40·047	75·893	126·59	198·50
Faktor	0·3446	0·3446	0·3446	0·3446
Pv / mT	724·24	723·51	722·61	721·10

Normales Oktan.

Substanzmenge = 0·360 07 g. Temperatur = 125·6°.

Volumen in ccm	239·13	198·62	154·04	133·17
Druck in mm	320·14	383·73	490·78	564·74
Pv / mT	534·04	531·68	527·16	524·08

Substanzmenge dieselbe. Temperatur = 131·4°.

Volumen in ccm	198·90	175·07	153·42	132·55
Druck in mm	389·24	438·15	498·31	573·26
Pv / mT	531·66	529·44	527·66	524·84

Kompressibilität.

Volumen in ccm	57·740	30·386	18·155	11·581
Druck in mm	40·047	75·893	126·59	198·50
Faktor	0·23514	0·23514	0·23514	0·23514
Pv / mT	543·71	542·23	540·40	538·20

Pv / mT bei Nulldruck = 544·4.

Diisobutyl.

Substanzmenge = 0·263 59 g. Temperatur = 129·60°.

Volumen in ccm	229·27	202·06	179·58	156·40	134·61	94·97
Druck in mm	249·57	282·67	317·53	363·44	420·83	590·45
Pv / mT	539·83	538·86	537·97	536·27	534·43	529·03

Substanzmenge diesselbe. Temperatur = 114·90°.

Volumen in ccm	229·18	201·99	179·53	134·57	94·95
Druck in mm	240·03	271·68	304·94	404·01	565·69
Pv / mT	538·66	537·37	536·06	532·39	525·96

Kompressibilität.

Volumen in ccm	46·181	24·316	14·539	9·241
Druck in mm	40·047	75·893	126·59	198·50
Faktor	0·29494	0·29494	0·29494	0·29494

Pv / mT bei Nulldruck = 546·2.

Da der Wert dieser Untersuchung durchaus von der Reinheit der angewandten Flüssigkeiten abhängt, so ist es notwendig, dieselben hierauf streng zu prüfen. Ein blosse Feststellung der Übereinstimmung von irgend zwei Einzelbestimmungen mit derselben Probe irgend einer Substanz hat nur hinsichtlich der Genauigkeit der Methode überzeugende Kraft; es ist notwendig, zu zeigen, dass zum mindesten in einigen Fällen auf verschiedene Weise hergestellte oder verschieden behandelte Proben derselben Substanz praktisch identische Resultate liefern. Bei den von Professor Young freundlichst überlassenen Substanzen war wiederholte

Destillation über Phosphorsäureanhydrid das einzige Reinigungsmittel, da uns nur geringe Mengen zur Verfügung standen; ein Beispiel für die Wirkung dieser Behandlung findet sich in der folgenden Tabelle (für normales Hexan). Es war nicht zu ersehen, wie wir eine Probe des reinsten thiophenfreien Benzols von absolut konstantem Siedepunkt, das durch häufiges Umkristallisieren gereinigt worden war, noch weiter hätten verbessern können. Auch konnten wir keinen bessern Weg für die Herstellung einer zuverlässigen Probe von Methylalkohol ausfindig machen, als durch Hydrolysierung von Methyloxalat, das seinerseits aus „reinstem" Methylalkohol dargestellt worden war, und durch Trocknung des erhaltenen Alkohols mit Hilfe des besten erhältlichen Kalkes. Allerdings hätte das Methyloxalat umkristallisiert werden können, allein, da die einzige wahrscheinliche Verunreinigung Wasser war, so hätte beim Operieren mit der Probe durch Wiedereinführung von Feuchtigkeit die Reinigung illusorisch werden können. Wir legen darum das Hauptgewicht auf die mit Äther und Toluol erhaltenen Resultate, um zu zeigen, dass die Abweichung von dem, was man üblicher Weise als „Theorie" bezeichnet, eine tatsächliche ist und nicht auf die Gegenwart von Spuren von Verunreinigungen zurückgeführt werden kann.

Um die Resultate verschiedener Messungsreihen vergleichbar zu machen (denn die Drucke sind bei irgend zwei Beobachtungen niemals dieselben), wurden auf Grund der an jeder Probe gemachten Beobachtungen in unabhängiger Weise Kurven konstruiert, und die Werte von pv bei bestimmt definierten Drucken von diesen Kurven abgelesen, an welchen die Werte von pv/T in vergrössertem Massstabe verzeichnet sind. Wir geben zunächst Vergleichsresultate für die zwei Hexanproben oder vielmehr für zwei Röhren, die gleichzeitig mit derselben Probe gefüllt worden waren; die Beobachtungen sind bei zwei Temperaturen ausgeführt worden. Dies dient dazu, die Genauigkeit zu zeigen, deren die Methode fähig ist.

Tabelle 3.

Hexan.

Temperatur	Druck	Pv/mT		Differenz		
		A	*B*			
129·60°	540	712·90	712·93	0·03	= 1 Teil in	24000
	450	715·16	715·20	0·04	„	18000
	390	716·65	716·70	0·05	„	14500
	300	718·93	719·00	0·07	„	10300
99·71°	480	710·42	710·40	0·02	„	35000
	420	712·40	712·42	0·02	„	35000
	360	714·45	714·50	0·05	„	14000
	300	716·46	716·53	0·07	„	10000

Der grösste Unterschied zwischen zwei beliebigen Messungen beträgt demnach 1 : 10000.

Bei Benzol wurden folgende Resultate an zwei verschiedenen Portionen erhalten, die zu verschiedenen Zeiten von demselben Behälter abdestilliert wurden.

Benzol.

Temperatur	Druck	Pv/mT		Differenz		
		A	*B*			
129·60°	680	784·34	784·42	0·08	= 1 Teil in	9800
	560	787·00	787·10	0·10	„	7900
	440	789·65	789·77	0·12	„	6600
	320	792·32	792·22	0·10	„	8000
99·71°	680	779·58	779·82	0·24	„	3200
	560	783·02	783·28	0·26	„	3000
	440	786·50	786·76	0·26	„	3000
	320	789·96	790·23	0·27	„	3000

Hier ist die Genauigkeitsgrenze 1 : 3000.

Die Methode der Herstellung der drei Proben von Äther ist schon auf S. 352 beschrieben worden. Probe *A* wurde über Phosphorsäureanhydrid destilliert; Probe *B* wurde einige Tage in Berührung mit Phosphorpentoxyd gelassen und vor der Destillation mit metallischem Quecksilber geschüttelt; Probe *C* endlich war umkristallisiert worden, und nur die Kristalle wurden weiter verwendet.

Äther.

Temperatur	Druck	Pv/mT			Differenz		
		A	*B*	*C*			
129·60°	500	833·70	—	833·78	0·08	= 1 Teil in	10000
	400	835·94	—	836·03	0·09	„	9200
	300	838·20	—	838·28	0·08	„	10000
	250	839·36	—	839·43	0·07	„	12000
99·71°	500	830·03	830·25	—	0·22	„	3800
	400	833·03	833·24	—	0·21	„	4000
	300	836·00	836·19	—	0·19	„	4300
	250	837·50	837·68	—	0·18	„	4600

Diese Resultate zeigen, dass alle Ätherproben als rein betrachtet werden können. Die maximale Differenz beträgt etwa 1 : 4000.

Beim Toluol war Probe *A* aus Paratoluidin hergestellt; Probe *B* aus Brombenzol und Methyljodid; Probe *B* wurde nachträglich mehrfach umkristallisiert, wie auf S. 352 beschrieben.

Die grösste Abweichung zeigt sich beim Toluol; wahrscheinlich war die umkristallisierte Probe reiner als die andere. Trotzdem ist der

Unterschied keineswegs gross genug, um die gezogenen Schlussfolgerungen in Frage zu stellen.

Toluol.

Temperatur	Druck	Pv/mT A	Pv/mT B	Differenz	
129·60°	600	658·61	658·93	0·32	= 1 Teil in 2000
	480	662·62	662·94	0·32	„ 2000
	360	666·43	666·78	0·35	„ 1900
	270	669·12	669·36	0·24	„ 2800

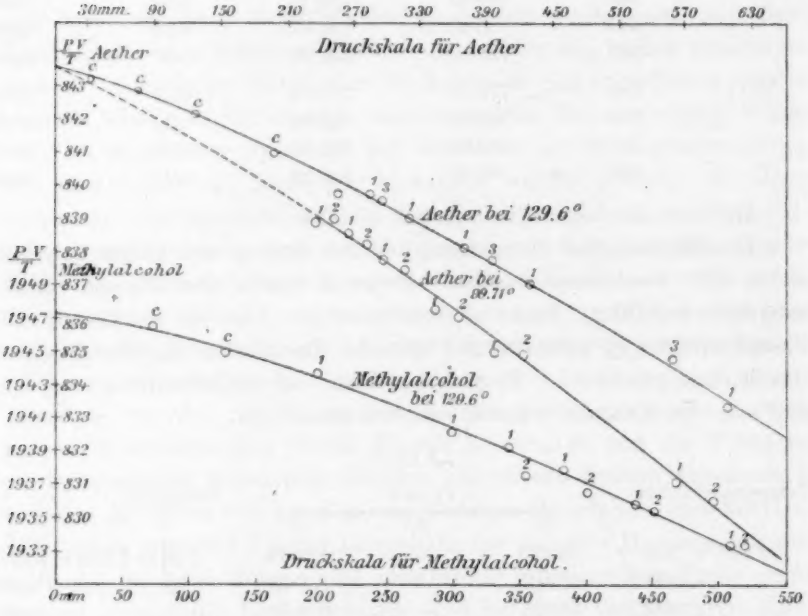


Fig. 5.

Der nächste Schritt besteht darin, von den in Tabelle 2 gegebenen Messungen die Werte von pv/mT bei Nulldruck abzuleiten, wo, wenn Daniel Berthelots Betrachtung richtig ist, gleiche Volume eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten sollten; auf Grund dessen würde dann eine vergleichende Zusammenstellung der wahren Molekulargewichte möglich sein. Die Werte pv/mT wurden auf Kurven übertragen, die im Texte wiedergegeben sind; desgleichen sind die die Kompressibilität darstellenden Kurven aufgezeichnet, indem sie derart gestellt werden, dass sie mit denen stetig zusammenhängen, bei denen der wahre Wert und nicht allein die Änderung von pv/mT mit dem Druck bekannt ist. Auf Grund dieser zwei Reihen von Daten wurden

die vollständigen Kurven gezogen. Die untere Druckgrenze liegt annähernd bei 40—60 mm.

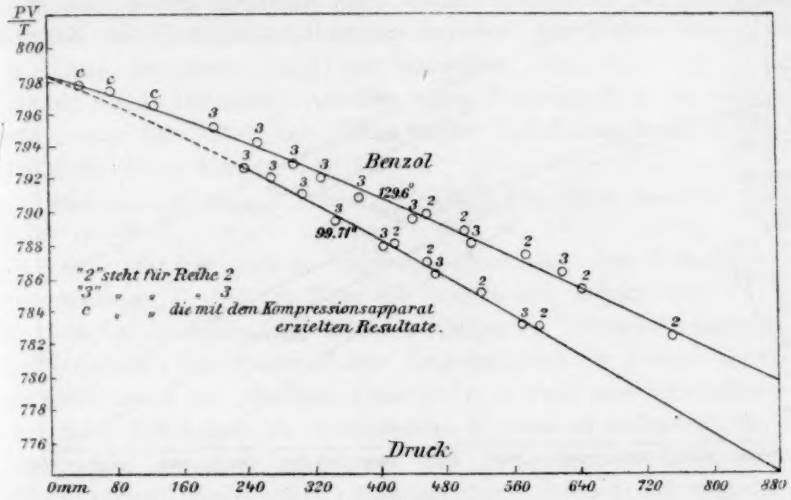


Fig. 6.

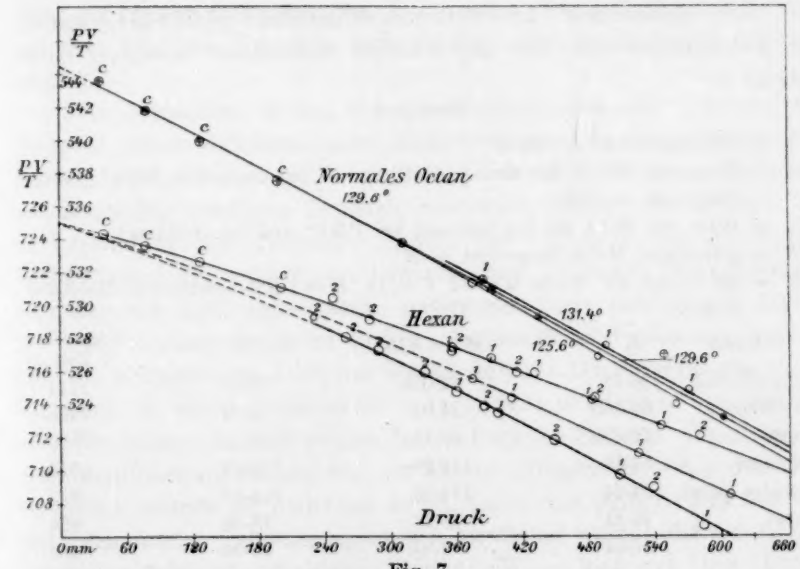


Fig. 7.

Diese Kurven wurden extrapoliert, bis sie die Achse des Nulldruckes schneiden. Die Berechtigung zu dieser Extrapolation wird weiter unten in Erwägung gezogen werden.

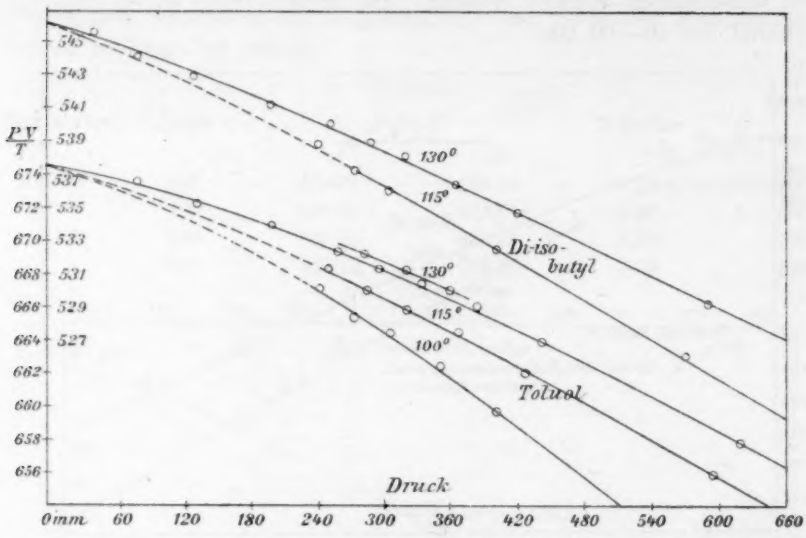


Fig. 8.

Aus dem Gewicht eines Liters Sauerstoff bei 0°, nämlich 1·42961 g und dem gefundenen Ausdehnungskoeffizienten 0·0036694 wurden die Molekulargewichte der angewandten Substanzen berechnet (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4.

Molekulargewichte bei 129·6°.

K = Wert von Pv/T für eine g-Molekel von Sauerstoff bei 129·6° und bei Nulldruck = 62423.

K' = Wert von Pv/T für 1 g Substanz bei 129·6° und bei Nulldruck.

K/K' = gefundenes Molekulargewicht = M'.

M = auf Grund der Werte $O = 32$, $C = 12$, $H = 1{\cdot}007$ berechnetes Molekulargewicht.

Substanz	K'	$M' = K/K'$	M	Unterschied 1 Teil in
Methylalkohol	194·73	32·056	32·03	1111
Äthyläther	84·345	74·01	74·07	1250
Hexan	72·475	86·13	86·10	2500
Diisobutyl	54·62	114·29	114·13	714
Normales Oktan	54·44	114·66	114·13	213
Benzol	79·81	78·21	78·64	454
Toluol	67·44	92·56	92·06	182

Der absolute Wert des Molekulargewichts M' hängt in jedem Falle von den für Sauerstoff angenommenen Ausdehnungskoeffizienten ab; und dieser ist, wie (unveröffentlichte) Versuche in dem Laboratorium des University College gezeigt haben, mit dem Druck veränderlich.

Wäre statt 0·0036694 die Zahl 0·0036675 anzunehmen, so würde der Wert von M' für Methylalkohol 32·105 und für Äther 74·12 betragen. Jedoch eine solche Annahme hätte keinen Einfluss auf die Hauptfrage, nämlich die Nichtübereinstimmung zwischen den Werten von M und M'. Aus der letzten Spalte ist ersichtlich, dass diese von 1 : 1250 (minus) bis 1 : 182 (plus) variieren. Der Widerstreit ist augenfälliger, wenn man für Äther das „theoretische" Molekulargewicht annimmt; die Abweichung beträgt dann für:

	Methylalkohol	Äther	Hexan	Diisobutyl	Norm. Oktan	Benzol	Toluol
1 Teil in	588	∞	833	455	182	333	159

Nun tritt der grösste Unterschied zwischen den Resultaten mit verschiedenen Proben im Falle des Toluols auf, beträgt aber hier nur 1 : 1900; es ist daher klar, dass der Mangel an Übereinstimmung nicht auf Unreinheit des Materials oder Ungenauigkeit der Versuchsmethode zurückzuführen ist. Welcher Ursache ist er dann aber zuzuschreiben? Auf Seite 350 haben wir verschiedene Hypothesen aufgestellt, die den Unterschied zwischen gefundenen und „theoretischen" Resultaten erklären können; diese sollen jetzt eine nähere Betrachtung erfahren.

Zunächst ist es klar, dass Avogadros Gesetz für Dämpfe selbst unter der idealen Bedingung des Nulldruckes nicht gilt. Danach würden nur drei mögliche Ursachen zurückbleiben, die die Anomalie erklären könnten.

Wir betrachten es als unwahrscheinlich, dass das Volumen des Dampfes durch Adhäsion eines Häutchens an den Glaswänden vermindert wird. Es ist zu erwarten, dass diese Erscheinung mehr bei hohen als bei niedrigen Drucken hervortritt. Einer der Autoren hat in Verbindung mit Professor Young das Verhalten von Äther und Methylalkohol bei sehr hohen Drucken, und Professor Young ausserdem das der Kohlenwasserstoffe untersucht, ohne indes einen Anhalt für diese Voraussetzung zu finden. Anderseits ist beobachtet worden, dass die Annahme im Falle von Wasser zutrifft. Die Erscheinung offenbart sich in einer anscheinend stetigen statt plötzlichen Veränderung beim Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand. Die Folge ist eine Modifizierung dessen, was oft als das „Diagramm von Andrews" bezeichnet worden ist, und zwar derart, als ob ein permanentes Gas mit der untersuchten Substanz zusammen anwesend wäre. Mit den in der erwähnten Arbeit[1]) enthaltenen Worten: „Wenn man sich dem Dampfdruck nähert, wenden sich die Kurven allmählich, anstatt die Dampf-

[1]) Phil. Trans. 1892 A, 113.

drucklinie unter spitzem Winkel zu schneiden (wie in dem Falle der übrigen untersuchten Flüssigkeiten), und verlaufen nahezu parallel der Dampfdrucklinie bei einem etwas niedrigem Drucke. Wenn sich eine beträchtliche Flüssigkeitsmenge kondensiert hat, wird der wahre Dampfdruck erreicht." Nun nimmt diese Erscheinung mit wachsendem Druck zu; aber bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen ist der Kurvenverlauf derartig, dass er bei niedrigen Drucken eine geringere Zunahme von Pv/T als bei höhern zeigt. Die Erscheinung ist nicht nur in der Klasse der von uns untersuchten Flüssigkeiten nicht zu finden, sondern sie würde sogar, wenn sie vorhanden wäre, eine Änderung mit dem Druck in entgegengesetztem Sinne bewirken. Wir glauben daher, diese Annahme nicht weiter in Betracht ziehen zu sollen.

Dass die Bildung komplexer Molekulargruppen die Ursache der hohen Dichte dieser Dämpfe darstellt, ist sicher eine begreifliche, jedoch kaum eine haltbare Annahme. Für Methylalkohol, der bekanntlich in flüssigem Zustande aus komplexen Gruppen besteht, ergibt diese Voraussetzung, wenn man dem Äther das theoretische Molekulargewicht zuerteilt, einen Unterschied von nur 1 : 588; während die Kohlenwasserstoffe, welche keine solche Tendenz zeigen, vor allem Hexan, durch einen grössern Unterschied charakterisiert sind.

Eine andere Annahme, die in Erwägung gezogen werden muss, ist die, dass, obwohl keine Molekulargruppen existieren, doch die Molekeln sich gegenseitig anziehen und so den Wert des Produktes Pv erniedrigen. Und es ist begreiflich, dass, je näher der Siedepunkt der Substanz der Versuchstemperatur 129·6° liegt, in desto stärkerm Grade diese Anziehung hervortreten muss. Diese Möglichkeit wird durch die Resultate in einigem Umfange gestützt. Die Grösse des Unterschiedes bietet eine allgemeine Korrespondenz mit der Stellung der Siedepunkte; nur sind die Zahlen zwischen den Gliedern dieser Paare umgekehrt, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

	Äther	Hexan	Methylalkohol	Diisobutyl	Benzol	Oktan	Toluol
1 Teil:	—	833	588	455	333	182	159
Siedepunkt	35°	69°	66°	109°	80°	126°	110°

Die Siedepunkte von Methylalkohol und Hexan, von Benzol und Diisobutyl und von Toluol und Oktan stehen in verkehrter Reihenfolge. Wenn man jedoch Substanzen aus derselben Klasse: Hexan, Diisobutyl und Oktan vergleicht, so zeigt sich deutliche Korrespondenz; ebenso zwischen Benzol und Toluol.

Eine andere Art, das Problem in Angriff zu nehmen, besteht darin, dass man die Werte des Ausdruckes $d(Pv)/dP$ für alle Sub-

stanzen bei bestimmt definierten Drucken und Temperaturen (den gleichen für alle) vergleicht, mit andern Worten, dass man die Neigung der Kurven mit den Unterschieden von den „theoretischen" Dampfdichten vergleicht. Dies ist in der folgenden Tabelle geschehen.

	Abweichung 1 Teil in	Temperatur	Relative Werte von $d(Pv)/dP$ bei d. Drucken 500 mm	300 mm	100 mm
Methylalkohol	588	130°	0·0000197	0·0000160	0·0000114
Äther		130°	0·0000282	0·0000271	0·0000184
		100°	0·0000365	0·0000347	
Benzol	333	130°	0·0000286	0·0000278	0·0000208
		100°	0·0000376	0·0000348	
Hexan	833	130°	0·0000379	0·0000321	0·0000277
		115°	0·0000422	0·0000402	
		100°	0·0000480	0·0000434	
Toluol	159	130°	0·0000466	0·0000420	0·0000282
		115°	0·0000548	0·0000512	
		100°	0·0000664		
Diisobutyl	455	130°	0·0000623	0·0000595	0·0000480
		115°	0·0000740	0·0000710	
Oktan	182	130°	0·0000720	0·0000656	0·0000593

Es ist klar ersichtlich, dass die Reihenfolge der Unterschiede keine Beziehung zu der Stärke der Neigung bei irgend welchen Temperaturen oder Drucken zeigt.

Bei einem theoretisch vollkommenen Gase in dem Idealzustande, in welchem seine Molekeln keinen Raum einnehmen und keine gegenseitige Anziehung ausüben, sollte die Pv/T repräsentierende Kurve parallel zur Druckachse verlaufen. Diese Bedingung ist bei den von Daniel Berthelot untersuchten Gasen annähernd erfüllt, die alle bei Temperaturen weit über ihren kritischen Punkten gewogen wurden. Man hätte sich vorstellen können, dass bei genügend niedrigen Drucken die Entfernung zwischen den Molekeln solcher Dämpfe, wie sie von uns untersucht wurden, so gross seien, dass weder Molekularanziehung, noch die Grösse der Molekeln das Resultat beeinflusse, und man hätte erwarten mögen, dass die Änderung des Wertes von Pv/T mit dem Druck darstellenden Kurven bei genügend niedrigem Druck parallel zur Druckachse werden müssten. Es ist natürlich möglich, dass bei Drucken unterhalb 40 mm (den niedrigsten gemessenen Drucken) die Kurven parallel werden. Ein Blick auf Fig. 8 zeigt dies. Es ist jedoch zu bemerken, dass keine solche Änderung in der Neigung der Kurve bei der Extrapolation auf den Nulldruck irgend einen bedeutenden Einfluss auf die Diskrepanz haben würde. Aus all diesen Gründen sind wir ausser stande gewesen, irgend einen Zusammenhang zwischen der Flüch-

tigkeit der untersuchten Stoffe und ihrer Abweichung von den „theoretischen" Molekulargewichten festzustellen.

Es ist aber eine alte schon 1881 von Ramsay aufgestellte Hypothese wieder in den Vordergrund getreten, welche von Duhem, Matthias, Traube und andern verteidigt wird, nämlich die, dass oberhalb des kritischen Punktes keine vollkommene Identität zwischen Gas und Flüssigkeit erreicht werden soll; sondern Flüssigkeit und Gas sollen ihre Zustandsverschiedenheit behalten, und bloss mit der Zeit sich allmählich vermischen. Verschiedene Versuche scheinen diese Anschauung zu bestätigen. Es ist also immerhin möglich, dass selbst in gasförmigem Zustande einige Moleküle sich in einem solchen „liquidogenen" Zustande befinden. Doch wie dieser Zustand von dem der gewöhnlichen „Association" zu unterscheiden ist, ist nicht leicht zu ersehen. Es kann also möglicherweise sein, dass bei zunehmender Temperatur solche liquidogene Moleküle sich in gasförmige spalten, und es scheint sicher bewiesen zu sein, dass bei genügend hoher Temperatur normale Resultate zu erhalten sind.

Die letzte Annahme, nämlich die, es sei möglich, dass die Atomgewichte der Elemente von dem Verhältnis abhängen, in welchem sie in den sie enthaltenden Verbindungen anwesend sind, ist nur der Vollständigkeit halber angeführt. Selbst wenn sie in Betracht gezogen werden sollte, besteht doch in den untersuchten Fällen keine Regelmässigkeit, die dieser Hypothese einige Wahrscheinlichkeit verleihen könnte.

Wir gelangen demnach notwendig zu der Schlussfolgerung, dass die Bestimmung der Dampfdichte nicht als Mittel dienen kann, um zu einer Entscheidung betreffs der genauen Atomgewichte der in den Verbindungen vorhandenen Elemente zu gelangen.

Referate.

37. Über die Lehmannschen flüssigen Kristalle von A. Amerio (Nuovo Cimento 281—297. 1901). Der Verf. findet, dass neben den schon bekannten Stoffen (*p*-Azoxyanisol, *p*-Azoxyphenetol, Cholesterylbenzoat) noch das *p*-Azophenetol eine kristallinische Schmelze liefert. Dieser Stoff schmilzt bei 149° zu einer trüben, anisotropen Flüssigkeit, die bei 160° klar und anisotrop wird; er zeigt ganz identische optische Eigenschaften, wie sie Lehmann bei den bisher untersuchten Körpern fand.

Um die Natur solcher Körper näher kennen zu lernen, untersuchte Verf. die Änderung der Temperatur bei langsamer Abkühlung der Schmelzen von *p*-Azoxy- und *p*-Azophenetol. In dem Diagramm Temperatur / Zeit entspricht dem Übergang isotrope Flüssigkeit → anisotrope Flüssigkeit" (167°, bezw. 160°) ein gut ausgeprägter Inflexionspunkt. Bei dem Übergang anisotrope Flüssigkeit → fest bestehen identische Verhältnisse wie bei den gewöhnlichen Schmelzpunkten. Aus solchen Kurven berechnet Verf. nach Regnault die spezifische Wärme der verschiedenen Modifikationen und findet:

	fest	anisotrope Flüssigkeit	isotrope Flüssigkeit
p-Azophenetol	0·39 (bei 132°)	0·49 (bei 156°)	0·46 (bei 170°)
p-Azoxyphenetol	—	0·51 (bei 154°)	0·47 (bei 170°)

Die anisotropen Flüssigkeiten besitzen also eine etwas grössere Schmelzwärme als die isotropen, was auch von Schenck (Diese Zeitschr. 28, 280) bei *p*-Azoxyanisol gefunden wurde. Aus der Abkühlungskurven berechnet man nach verschiedenen Formeln folgende Werte der Umwandlungs- und Schmelzwärme: für *p*-Azophenetol: resp. 1·6 Kal. und 26·5 Kal.; für *p*-Azoxyphenetol: resp. 1·6 Kal. und 21 Kal. ca.

Aus den vorliegenden und den frühern Ergebnissen schliesst Verf., dass die von Quincke und von Tammann gegen die Existenz der anisotropen Flüssigkeiten erhobenen Einwände unbegründet sind, erachtet jedoch die Bezeichnung „flüssige Kristalle" als ungeeignet und zieht die von Retgers vorgeschlagene „anisotrope Flüssigkeiten" vor. *G. Bruni.*

---

38. Über die Schmelzpunkte und das Verhalten einiger organischer Substanzen bei sehr niedrigen Temperaturen von G. Carrara und A. Coppadoro. (Memorie della R. Accad. dei Lincei 1901. 317—337). Unter Anwendung von flüssiger Luft als Abkühlungsmittel und einer aus zwölf Elementen bestehenden Thermokette (Eisen-Neusilber) untersuchen die Verff. die Temperaturänderungen beim Übergang mehrerer organischer Stoffe (Alkohole, Alkyljodide und -sulfide u. s. w.) aus dem festen in den flüssigen Zustand. Es wird ein Diagramm benutzt, wo als Abscisse die Zeitintervalle, als Ordinate die Galvanometerabweichungen aufgetragen sind.

Die meisten untersuchten Stoffe zeigen einen gut ausgeprägten Übergangspunkt, und zwar diejenigen, die im festen Zustande kristallinisch sind; bei andern jedoch, die im festen Zustande glasig-amorph sind, kann man keinen scharfen Übergangspunkt beobachten. Einige Körper endlich kommen bald kristallinisch, bald glasig vor.

Die Verff. heben einen Parallelismus hervor, der zwischen der Molekularassociation der Körper im flüssigen Zustande und ihrer Neigung zur Bildung amorpher Modifikationen zu bestehen scheint. Für solche Stoffe nehmen die Verff. an, dass die Moleküle während des Sinkens der Temperatur immer komplexer werden, so dass endlich eine wirkliche kolloidale Molekel sich gebildet hat.

Die numerischen Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Substanz	Schmelzpunkt der kristallinischen Modifikation	Schmelzpunkt der amorphen Modifikation	Frühere Beobachter
Methylalkohol	— 94·0°	—	*Ladenb.* u. *Krügel:* — 93·9°
Äthylalkohol	— 112·0°	—	*Ladenb.* u. *Krügel:* — 111·8°; *Ramsay* u. *Young:* — 130°
Propylalkohol	—	— 127°	
Isopropylalkohol	— 85·8°	— 121°	
Butylalkohol	— 79·9°	— 122°	
Isobutylalkohol	—	— 108°	
Gärungsamylalkohol	—	— 117·2°	*Olszewski:* — 134°
Heptylalkohol	— 36·5°	—	
Oktylalkohol	— 17·9°	—	
Allylalkohol	—	— 129°	
Methylsulfhydrat	— 130·5°	—	
Äthylsulfhydrat	— 144·4°	—	
Dimethylsulfid	— 83·2°	—	
Diäthylsulfid	— 99·5°	—	
Methyläthylsulfid	— 104·8°	—	
Methyljodid	— 63·4°	—	
Äthyljodid	— 105·0°	—	*Ladenb.* u. *Krügel:* — 110·6°; 131·1°; *Schneider:* — 118°
Propyljodid	— 97·8°	—	
Toluol	— 93·7°	—	*Ladenb.* u. *Krügel:* — 93·2°; *Holborn* u. *Wien:* — 102°
Schwefelkohlenstoff	— 108·6°	—	*Wrobl.* u. *Olszewski:* — 110°; *Holborn* u. *Wien:* — 112·8°
Chloroform	— 62·2°	—	*Berthelot:* — 70°; *E. Haase:* — 62°.

Die Verff. geben noch die Resultate an von einigen von Dr. G. Ferrari ausgeführten noch nicht veröffentlichten Bestimmungen der Associationskoeffizienten von drei Alkoholen:

Norm. Butylalkohol:

bei	60—50°	50—40°	40—30°	30—20°
$x =$	1·61	1·99	2·45	2·80

Sekund. Butylalkohol:

bei	80—70°	70—62°	62—52°	52—41°	41—34°	34—24°
$x =$	0·915	0·975	1·024	1·306	1·589	2·191

	Tert. Butylalkohol:					
bei	70—63°	63—55°	55—45°	45—40°	40—36°	36—26°
x =	0·978	1·015	1·073	1·268	1·515	1·934.

G. Bruni.

39. Über die Eigenschaften des Stickstoffperoxyds als Lösungsmittel von G. Bruni (Gazz. chim. ital. 1902. **1**, 187—188). Unter diesem Titel veröffentlichten neuerdings (Proc. Chem. Soc. **17**, 201) Frankland und Farmer eine Arbeit, wo sie fanden, dass N_2O_4 keine dissociierenden noch ionisierenden Eigenschaften besitzt, während es ein associierendes Lösungsmittel ist. Der Verf. macht nun darauf aufmerksam, dass er und Berti eine von den englischen Forschern nicht citierte Abhandlung über denselben Gegenstand schon zwei Jahre vorher publizierte (Rend. Accad. Lincei 1900, I, 321), deren Resultate mit denjenigen von Frankland und Farmer in allen Einzelheiten übereinstimmen. *G. Bruni.*

40. Kristallographische Untersuchungen über Diphenylselenidbromid und Diphenyltelluridbromid von E. Billows (Rivista di mineralogia e cristallografia Italiana **38**). Diphenylselenidbromid kristallisiert trimetrisch. Diphenyltelluridbromid ist dimorph: die eine Form ist dimetrisch, die andere triklin. Zwischen den Selen- und den Tellurverbindungen bestehen also keinerlei kristallographische Beziehungen. *G. Bruni.*

41. Untersuchungen über das Brechungsvermögen der Hydroderivate von cyklischen Ketten von G. Pellini (Gazz. chim. ital. 1901, I. 1—18). (Vgl. Chilesotti. Diese Zeitschrift **35**, 113 R.).

Aus ihren Lösungen in Benzol wurden für H_α-Licht folgende molekulare Brechungsvermögen beobachtet:

	$(n-1)M.v$		$\frac{n^2-1}{n^2+2}M.v$	
	beob.	ber.	beob.	ber.
Dihydronaphtalin	74·17 74·30 74·28	72·6	42·70 42·77 42·78	42·32
Tetrahydronaphtalin	74·11 74·00	72·8	42·98 42·90	42·62
Dihydroanthracen	102·18 101·47	100·0	58·48 58·93	57·88
Tetrahydrophenanthren	101·48 101·77	100·2	58·34 58·47	58·18
Acenaphten	94·46 94·78	85·0	53·57 53·77	49·06
Acenaphtylen	90·12 90·04	84·8	51·25 52·04	48·76

Die für die ersten vier Stoffen erhaltenen Werte zeigen, dass für hydrierte cyklische Kohlenwasserstoffe die Brühlschen Regeln ziemlich befriedigend mit der Erfahrung übereinstimmen. Acenaphten und Acenaphtylen, die einen unveränderten Naphtalinkern noch enthalten, zeigen dagegen stärkere Abweichungen.

G. Bruni.

42. Über einen bemerkenswerten Fall von morphologischem und physikalischem Isomorphismus zwischen Acenaphten und Acenaphtylen von E. Billows (Rivista di mineralogia e cristallografia Ital. **26**, 5—13). Beide Kohlenwasserstoffe (von denen der erste eine doppelte Bindung mehr als der zweite enthält) kristallisieren trimetrisch und erweisen sich als morphologisch und physikalisch isomorph. Auch Bildung von Mischkristallen wurde beobachtet.

G. Bruni.

Bücherschau.

Kurzgefasstes Lehrbuch der Chemie für Mediziner und Pharmazeuten von A. Partheil. Anorganischer Teil, 2. Abtlg.: Metalle. VIII + S. 279—580 Bonn, C. Georgi 1903. Preis M. 5.—.

Hiermit liegt der Schluss des anorganischen Teiles von dem früher nach der ersten Lieferung (**39**, 717) angezeigten Lehrbuch vor, das vom modernen Standpunkte aus für Mediziner und Pharmazeuten geschrieben ist. Das seinerzeit ausgesprochene Lob kann nur wiederholt werden. Nur auf einen Umstand möchte der Ref. hinweisen: auf den unnötigen Luxus, den der Verf. vielfach, z. B. S. 287 und 366 mit den Dezimalstellen treibt, die sich ihm bei der Umrechnung der im Anzneibuch angegebenen ccm in Gewichtsmengen ergeben haben. Hierzu würde er mit Vorteil die Einleitung von Küsters Rechentafeln studieren. *W. O.*

Betrachtungen über das Wesen der Lebenserscheinungen. Ein Beitrag zum Begriff des Protoplasmas von Prof. R. Neumeister. IV + 107 S. Jena, G. Fischer 1903. Preis M. 2.—.

Ein scherzhaft gesinnter Jurist würde geneigt sein, das vorliegende Büchlein als einen „Versuch mit untauglichen Mitteln" zu bezeichnen. In der Tat handelt es sich hier um eine Arbeit, zu deren Ausführung der Unternehmer derselben über die erforderlichen Hilfsmittel nicht verfügt.

Es wird die in neuerer Zeit von so vielen Seiten erörterte Frage behandelt, ob die Lebenserscheinungen wissenschaftliche Hoffnung geben, sie auf physikalisch-chemische Verhältnisse reduzieren zu können. Der Verf. ist nicht nur der Meinung, dass dies zur Zeit nicht möglich ist, sondern sogar der, dass es in aller Zukunft nicht möglich sein wird, dass also das Lebensproblem transzendent sei. Einen Beweis für diese Behauptung hat der Verf. nicht zu erbringen versucht; vielmehr stellt er eine Anzahl Citate pro und contra zusammen, um darnach den angegebenen Schluss zu dekretieren.

Weiter wird das psychologische Problem gestellt, und die bekannte Verwechslung der mechanischen und physikochemischen Auffassung der Naturerscheinungen hilft dem Verf. auch hier zu einem leichten Siege. Mit dem Beweise, dass die Dinge „unmöglich anders zu erklären" sind, wird nun die Behauptung eingeführt, dass alle Stoffwechselerscheinungen an Empfindungen, auch bei den niedersten Organismen, gebunden seien. Dabei verwahrt sich der Verf. dagegen, dass er die psychischen Funktionen des Protoplasmas als etwas Übernatürliches hinstellen wolle. „Vielmehr sind auch diese Vorgänge zweifellos, wie alles Ge-

schehen, kausal bedingt. Nur ist die Gesetzmässigkeit dieser Kausalität, wie wohl genügend erörtert wurde, unserm Verständniss für immer verschlossen."

Wenn man derartige erkenntnistheoretische Ungeheuerlichkeiten dem Verf. wegen mangelnder Schulung und Übung in der Behandlung solcher Fragen auch hingehen lassen wollte, so wird man nicht so milde über Fehler in seinem eigenen Gebiete urteilen dürfen. Obwohl in der letzten Zeit von den verschiedensten Seiten (vgl. die Zusammenstellung im Journ. Chem. Soc. 1903, 518) synthetische Wirkungen von Enzymen nachgewiesen worden sind, stellt der Verf. diese Tatsachen doch einfach in Abrede. In der Tat braucht er sie nicht, denn „wozu dieser ungeheure Umweg, wenn gar nichts im Wege steht, dass die lebendige Substanz diese Arbeit ohne ein Mittel selbst verrichtet?"

Wenn ein Forscher, dem nur die Denkmittel einer vergangenen Epoche, der der bloss präparativ-analytischen physiologischen Chemie zur Verfügung stehen, diese Mittel als unzulänglich erkennt und kennzeichnet, so hat er Recht, und ein solches Geständnis kommt der Entwicklung der Wissenschaft zu Gute. Wenn er aber gleichzeitig mit diesen unzulänglichen Mitteln auch andere verwirft, die er nicht kennt und zu beurteilen gelernt hat, so ist eine solche Verwechslung der Grenzen eigener Kenntnisse mit denen der Wissenschaft zwar psychologisch erklärlich, hat aber nichts mehr mit dem Fortschritt der Wissenschaft zu tun.

W. O.

Thermodynamik von W. Voigt. Erster Band. (Sammlung Schubert XXXIX.) XV + 360 S. Leipzig, G. J. Göschensche Verlagshandlung 1903. Preis geb. M. 10.—.

Mit dem vorliegenden Lehrbuche der Thermodynamik hat der Verf. die Literatur um einen wertvollen Beitrag bereichert. In strenger und stark konzentrierter Form finden sich in dem vorliegenden ersten Bande die allgemeinen Grundlagen und die thermomechanischen Beziehungen dargelegt; die chemischen Anwendungen der Energetik werden voraussichtlich den Inhalt eines spätern Bandes bilden. Einen Überblick über die Anordnung und den Geist des Werkes erlangt man aus dem nachstehenden Inhaltsverzeichnis.

Eine Einleitung bringt zunächst die Kapitel: Thermometrie, Kalorimetrie, Wärmeleitung, worauf die Thermomechanik in vier Kapiteln den Hauptteil des Bandes bildet. Diese sind: 1. Die Gleichung der Energie und das mechanische Wärmeäquivalent (Mechanik eines Massenpunktes; Mechanik eines Punktsystems; die erweiterte Energiegleichung und das mechanische Wärmeäquivalent; Anwenwendung der erweiterten Energiegleichung auf kosmische Phänomene). 2. Thermodynamik idealer Gase (Ableitung der Grundgleichungen; Methoden zur experimentellen Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen; geometrische und physikalische Eigenschaften der Polytropen; der Carnotsche Kreisprozess für ideale Gase; allgemeine Kreisprozesse für ideale Gase; Anwendung der für ideale Gase erhaltenen Resultate auf kosmische Vorgänge). 3. Thermodynamik für beliebige zweivariablige Körper, insbesondere solche, die unter einem allseitig gleichen Drucke stehen (die zweite Hauptgleichung; allgemeine Folgerungen aus beiden Hauptgleichungen; Flüssigkeiten und feste Körper unter allseitig gleichem Druck; die wirklichen Gase; die absolute Temperaturskala von W. Thomson; Erweiterung der zweiten Hauptgleichung; ein cylindrischer fester Körper

unter einseitigem Zug). 4. Thermodynamik für beliebige mehrvariablige, insbesondere deformierbare Körper (Hilfssätze aus der Mechanik; die Hauptgleichungen der Thermodynamik für beliebig viele Unabhängige; Thermodynamik elastischer Körper; Anwendung der Hauptgleichungen auf reversible Vorgänge; Anwendung auf irreversible Vorgänge; die erweiterte zweite Hauptgleichung und die allgemeinen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen).

Wie man sieht, findet man hier in engem Raume eine Anzahl von Aufgaben behandelt, die in den meisten Lehrbüchern übergangen werden. Ein weiterer charakteristischer Punkt sind die überall aufgenommenen technischen Hindeutungen, welche die Darstellung besonders nutzbar für den machen, der sein erlerntes Wissen später auf bestimmte Aufgaben anwenden will. Hierdurch wird auch der sonst einigermassen mathematisch-abstrakten Darstellungsweise des eigentlichen Lehrstoffes ein günstiges Gegengewicht gehalten. *W. O.*

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge herausgegeben von F. B. Ahrens. Die Chemie des Thoriums von J. Koppel. 112 S. Preis M. 3.60. — Die Preisbewegung der Chemikalien seit dem Jahre 1861 von K. Grauer. 107 S. Preis M. 3.60. Die Diazoverbindungen von A. Hantzsch 82 S. Preis M. 2.40. Stuttgart, F. Enke 1901—1902.

Von den vorstehend verzeichneten Heften der wohlbekannten Sammlung wird namentlich das dritte, welches auch in einer Sonderausgabe mit eigener Paginierung erschienen ist, das Interesse der Leser erregen. Es ist ja wohlbekannt, mit welcher Energie und welchem Erfolge der Verf. seine Tätigkeit der behandelten Frage zugewendet hat. Ebenso bilden diese Arbeiten ein ausgezeichnetes Beispiel dafür, in welchem Masse die Hilfsmittel der physikalischen Chemie zur Aufklärung von Problemen der Systematik und der Konstitution benutzt werden können. In der Tat gewähren die exakten Messungen der hier auftretenden Grössen, wie Dissociationen, Reaktionsgeschwindigkeit, Gleichgewicht ebensoviele neue Kennzeichen, welche den unbestimmten Begriff der chemischen Analogie durch zahlenmässig definierte Grössen zu ersetzen gestatten, und daher benutzt werden können, um an Stelle vager Argumentationen nach dem „chemischen Gefühl" kontrollierbare Schlüsse zu setzen. *W. O.*

Über Ölfarbe und Konservierung der Gemäldegalerie durch das Regenerationsverfahren von M. von Pettenkofer. Zweite Auflage. VII. 183 S. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn 1902. Preis M. 3.—.

Die berühmte Schrift Pettenkofers, in welcher er sein physikochemisches Verfahren zur Wiederherstellung trübe und unscheinbar gewordener Ölgemälde mitgeteilt hat, erscheint jetzt nach dreissig Jahren in unveränderter zweiter Auflage und hat inzwischen an Frische und Interesse nichts eingebüsst. Vielmehr gewährt es jetzt einen besondern Reiz, die seinerzeit empirisch gefundenen Regeln sich auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse zu erklären und die Sicherheit zu bewundern, mit welcher der Meister damals durch unbefangenes und aufmerksames Experimentieren zu seinen Ergebnissen kam. *W. O.*

Beiträge zur Kinetik des Kohlenoxydknallgases.

Von

Hans Kühl.

(Mit 7 Figuren im Text.)

Inhalt:

Einleitung. — Hauptteil. — I. Versuchsanordnung: a. Der Thermostat. b. Messung der Temperatur. c. Herstellung und Aufbewahrung der Gase und Messung des Reaktionsverlaufes. — II. Ermittlung und Verrechnung der Versuchsdaten. — III. Fehlerquellen. — IV. Ergebnisse der Versuche: a. Bemühungen zur Bestimmung der Reaktionsordnung: 1. Mitteilung der Messungen. 2. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse. b. Versuche zur Aufstellung einer neuen Reaktionsgleichung: 1. Auf empirischem Wege. 2. Auf theoretischem Wege. — Anhang. Theoretisches zur Fuhrmannschen Formel für die Reaktionen 3. Ordnung. — Schluss: Zusammenfassung.

Einleitung.

Es ist eine auffallende Erscheinung, dass für den Verlauf einiger Reaktionen die Anwesenheit von Wasser unerlässlich zu sein scheint, obwohl der Einfluss desselben aus der die Reaktion darstellenden Bruttogleichung nicht ersichtlich ist.

Eine Reihe solcher Beobachtungen stammt von Baker[1]); nach ihm bleibt die Oxydation des Phosphors und des Stickoxyds[2]) im Sauerstoff aus, wenn für vollkommene Trockenheit gesorgt ist. Ebenso findet keine Reaktion zwischen trockenem Ammoniak und trockenem Chlorwasserstoff statt, wie auch umgekehrt der Zerfall des Chlorammoniums bei Ausschluss von Wasserdampf nicht zu beobachten ist. Diese Tatsache ist zwar von Gutmann[3]) bestritten worden, kann aber wohl nach der Erwiderung Bakers[4]) als erwiesen gelten. Ein analoges Beispiel für das Ausbleiben eines Zerfalles beobachtet er bei der Dampfdichtebestimmung des Sublimats, wobei man bei Gegenwart von Feuchtigkeit infolge des Zerfalles in Quecksilber und Kalomel zu hohe Werte findet, während bei Ausschluss von Wasser die normalen Werte gefunden werden.

[1]) Proc. Chem. Soc. **16**, 88 (1900).

[2]) Nach Emich soll die Oxydation des Stickoxyds allerdings auch im trockenen Zustande stattfinden: Monatshefte für Chemie **13**, 86.

[3]) Lieb. Ann. **299**, 267.

[4]) Journ. Chem. Soc. **73**, 422.

Auch Beobachtungen von Veley[1]), nach denen Chlor und Chlorwasserstoff nicht mit trockenem Ätzkalk oder Magnesiumoxyd reagieren, und solche von Kreussler[2]), nach denen trockenes Chlor nicht auf gewisse Metalle einwirkt, gehören hierher. Traube[3]) zeigte, dass zur Oxydation von Zink, Blei und Eisen an der Luft die Gegenwart von Feuchtigkeit erforderlich ist. Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd wirken in trockenem Zustande nicht auf einander ein[4]). Fluor verliert, wenn es gut getrocknet ist, die Eigenschaft, Glas zu ätzen[5]). Nach Pringsheim[6]) und Baker[7]) gebraucht ein trockenes Gemisch von Wasserstoff und Chlor selbst im direkten Sonnenlicht Tage bis zu seiner Vereinigung, während doch das feuchte Gemisch unter Einwirkung des Sonnenlichtes heftig explodiert.

Eingehende Studien liegen über die Einwirkung des Sauerstoffs auf Kohlenoxyd vor. Dixon[8]) hat beobachtet, dass eine Verpuffung des Kohlenoxydknallgases bei vollkommener Trocknung garnicht oder nur sehr schwer durch den elektrischen Funken zu bewirken ist, während ein feuchtes Gemisch der beiden Gase sehr leicht und schon bei mässigen Temperaturen explodiert. Später ist diese Thatsache von Böttsch[9]) bestritten worden, dann aber von Dixon[10]) dahin bestätigt, dass er nachgewiesen hat, dass bei den Versuchen von Böttsch die Trocknung mit Phosphorpentoxyd eine unvollständige war. Untersuchungen von L. Meyer[11]) haben dann dargetan, dass die Explosion bei genügend kräftigen Funken in allen Fällen stattfindet. Dixon[12]) hat das Versuchsmaterial dahin erweitert, dass das Knallgas unter allen Umständen auch durch einen glühenden Platindraht zur Explosion gebracht werden kann. Diese Versuche sind von L. Meyer[13]) bestätigt worden, wobei er die Beobachtung machte, dass bei schwachen Funken die Oxydation nicht zu Ende ging, wie schon Dixon konstatiert hatte.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1894, 1 und Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 577.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 3947.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1878.
[4]) Cluzel, W. Schmidt, Gmelin-Krauts Handbuch **1**, **2**, 219.
[5]) Moissan, Compt. rend. **129**, 799.
[6]) Wied. Ann. **32**, 384.
[7]) Journ. Chem. Soc. 1894, 611.
[8]) Trans. Roy. Soc. **157**, 617; Journ. Chem. Soc. **49**, 94 u. 384.
[9]) Wied. Ann. 1881, 210. 213.
[10]) Lond. Phil. Trans. 1884, 633.
[11]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1099.
[12]) Abstracts of the proceed. of the Chem. Soc. Session 1884—1885, p. 83.
[13]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1099.

Er erklärte dies theoretisch dahin, dass bei schwachen Funken eine stärkere gleichzeitige Reduktion der Kohlensäure neben der Vereinigung des Kohlenoxyds mit Sauerstoff stattfinde, als bei schwächern. Die Annahme steht im Gegensatz zu den heutigen Anschauungen, nach denen gerade bei den stärkern Funken, bei denen eine grössere Temperaturerhöhung stattfindet, ein weitgehender Zerfall der Kohlensäure infolge Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur zu Ungunsten der Kohlensäure angenommen werden muss.

Spätere Versuche über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion liessen einen ungeheuern Einfluss[1]) des Wasserdampfgehaltes erkennen. „Als nämlich das Kohlenoxydknallgas mit Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure getrocknet, oder mit Wasserdampf vom Sättigungsdrucke, wie er den Temperaturen 10, 35, 60° entspricht, versetzt war, betrug die Geschwindigkeit der Explosion in diesen fünf Fällen 36, 119, 175, 244, 317 m pro Sekunde". Die Indifferenz des trockenen Kohlenoxydgases geht sogar so weit, dass nach Versuchen von Dixon und Russel[2]) bei der Explosion eines trockenen Gemenges von Chlorperoxyd und Kohlenoxyd, das Chlorperoxyd zerfällt, ohne dass sich der nascierende Sauerstoff mit dem Kohlenoxyd verbindet; oder dass, wie M. Traube[3]) gezeigt hat, die Flamme des brennenden, aus einer Spitze ausströmenden Kohlenoxyds erlischt, wenn man dieselbe in trockene Luft oder in trockenen Sauerstoff bringt.

Für die Erklärung dieser Erscheinung sind von Dixon und L. Meyer[4]) einerseits und von M. Traube anderseits zwei verschiedene Annahmen gemacht worden.

Die ersten beiden Forscher erklären die Einwirkung des Wassers durch eine Zwischenreaktion nach folgendem Schema:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

und:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O.$$

Hierfür ist es notwendig anzunehmen, dass jede der beiden Zwischenreaktionen sehr viel leichter, d. h. sehr viel geschwinder vor sich geht, als die direkte Reaktion:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2.$$

Nach der Ansicht von M. Traube[3]) ist eine Zwischenreaktion über Wasserstoffperoxyd nach folgendem Schema anzunehmen:

$$CO + \begin{matrix} OHH \\ OHH \end{matrix} + O_2 = CO(OH)_2 + H_2O_2$$

[1]) Nernst, Theoret. Chemie S. 627 (1900).

[2]) Journ. Chem. Soc. 1897, 605.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1890. [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1099.

$$H_2O_2 + CO = CO(OH)_2$$
$$2\,CO(OH)_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Er stützt diese Theorie darauf, dass es ihm möglich war, das intermediär gebildete Wasserstoffperoxyd direkt dadurch nachzuweisen, dass er die Flamme des brennenden Kohlenoxyds mit Wasser in Berührung brachte; alsdann zeigte das Wasser später sämtliche Reaktionen des Wasserstoffperoxyds.

Um in die hier herrschenden Verhältnisse etwas Klarheit zu bringen, unternahm ich, angeregt durch Herrn Dr. Bodenstein, das Studium der Dynamik der Vereinigung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff bei Gegenwart wechselnder Wassermengen. Es sei darauf hingewiesen, dass bereits eine ähnliche Untersuchung von Hélier[1]) vorliegt, bei welcher er beim Studium der langsamen Vereinigung von Wasserstoff- und Kohlenoxydknallgas zu seinen bekannten „falschen Gleichgewichten" gelangte. Seine Untersuchungen über das Wasserstoffknallgas sind dann von Bodenstein[2]) später eingehend geprüft, und ihre Unhaltbarkeit ist nachgewiesen. Es liegt nahe, anzunehmen, dass auch die für das Kohlenoxydknallgas gefundenen „falschen Gleichgewichte" auf Versuchsfehler zurückzuführen sind, und ich hatte die Hoffnung, durch meine Untersuchung auch in diese Angelegenheit einiges Licht zu bringen.

Die Kinetik des Kohlenoxydknallgases.

I. Versuchsanordnung.

a. Der Thermostat.

Da die Reaktion mit angemessener Geschwindigkeit erst bei Temperaturen über 550° vor sich geht, so war es notwendig, einen Thermostaten von dieser Temperatur zu benutzen. Als solcher diente mir ein Bleibadthermostat analog dem von Bodenstein eingehend beschriebenen[3]), und ich kann mich daher im allgemeinen auf eine Mitteilung der Verbesserungen, die in der Mehrzahl schon von Bodenstein[3]) bei der Beschreibung des von ihm benutzten Apparates vorgeschlagen sind, beschränken.

In einem Perrotofen, der sich von dem von Bodenstein benutzten wesentlich nur dadurch unterscheidet, dass die Eisenmäntel mit Belegungen von Aluminiumblech versehen waren, die sich als für die Wärmeisolierung sehr wirksam erwiesen, befand sich ein gusseiserner

[1]) Ann. Chim. Phys. (10) **7**, 521 ff.
[2]) Gasreaktion in der chem. Kinetik.
[3]) Gasreaktion in der chem. Kinetik, S. 127 ff.

Topf mit geschmolzenem Blei, welches als Badflüssigkeit diente, und dessen Oberfläche genau wie dort durch Leuchtgas vor Oxydation geschützt wurde. Die Regulierung der Temperatur erfolgte, ebenfalls wie dort, dadurch, dass die Verschiedenheit in der Ausdehnung eines Porzellanstabes gegenüber der eisernen Topfwand durch Übertragung mittels eines Hebels zur Regulierung der Gaszufuhr verwandt wurde.

Um die Drehpunkte des Hebels möglichst dem Einfluss der hohen Temperatur zu entziehen, waren die an der Topfwand befindlichen Schwänze noch durch angeschraubte Eisenfortsätze um ungefähr 15 cm verlängert worden, so dass ihre Temperatur nicht über 100° stieg. Dementsprechend war der aus dem Blei herausragende Teil des Regulators natürlich auch aus Eisen, um in diesem Gebiet eine Schwankung der Temperaturen unschädlich zu machen.

An Stelle des einfachen Porzellanstabes für den Thermoregulator habe ich sowohl Versuche mit einer Kombination von Eisen und Nickelstahl[1]), wie auch einer Kombination von Eisen und Porzellan gemacht. Da nach Guillaume[2]) Nickelstahl von einem Gehalt von 35 % Nickel einen äusserst geringen Ausdehnungskoeffizienten von nur 9.10^{-7} besitzen soll, während derjenige des Eisens gleich 12.10^{-5} ist, so erschien derselbe als sehr geeignet. Das Prinzip der Kombination war das des Kompensationspendels und ist in Fig. 1 dargestellt. Hier sind die schräg schraffierten Teile Stäbe aus Nickelstahl, die andern Stäbe aus Eisen. Diese Konstruktion schien beim Anheizen des Ofens viel zu versprechen, da man den Hebel sich direkt bewegen sah. Jedoch schon bei mässigen Temperaturen wurden die Bewegungen wesentlich geringer, um endlich ganz nachzulassen. Die Ursache wird hier in dem schon von Guillaume mitgeteilten Umstande liegen, dass der Temperaturkoeffizient des Nickelstahles keine konstante Grösse ist, sondern mit wachsender Temperatur stark steigt und schliesslich fast gleich demjenigen des Eisens wird. Ich hatte jedoch angenommen, dass diese Veränderung erst bei

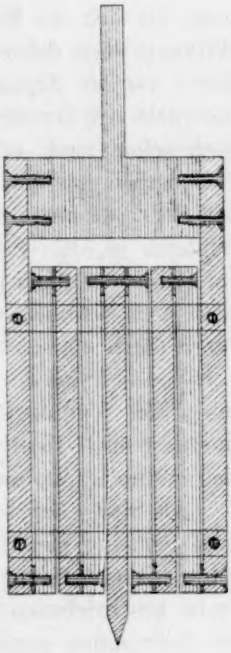


Fig. 1.

[1]) u. [2]) Journ. Phys. (3) **7**, 263 ff. (1898). — Referat: Diese Zeitschr. **27**, 670 (1898).

viel höherer Temperatur vor sich gehen würde, als bei der von mir benutzten von noch nicht 600°; denn Guillaume betont ausdrücklich, dass hochprozentiger Nickelstahl (von 35 %) ein Wachsen des Temperaturkoeffizienten erst bei viel höherer Temperatur zeige, als solcher von einem Gehalt an Nickel von wenigen Prozenten. Nachdem sich so die Unbrauchbarkeit des Nickelstahls herausgestellt hatte, habe ich einen genau entsprechenden Regulator aus Porzellan und Eisen hergestellt. Die beiden Materialien wurden dadurch miteinander verbunden, dass die Eisenstäbe an ihren Enden mit seitlichen Nasen versehen wurden, in die parallel zu den Stäben selbst Löcher gebohrt waren, in die die Porzellanstäbe passten. Eine genaue Berechnung der Wirksamkeit einer solchen Anordnung findet sich bereits in der mehrfach citierten Schrift von Bodenstein auf Seite 134. Das Ergebnis ist, dass die Anordnung sich beim Erwärmen gerade so stark zusammenzieht, als sich ein Eisenstab von entsprechender Länge ausdehnt. Die Wirkungsweise dieses Regulators, den ich Monate lang bei 570° benutzt habe, war im Anfang eine äusserst befriedigende, da die Temperatur innerhalb der Grenzen ihrer Messbarkeit (etwa $^1/_4$°) konstant war. Jedoch schon nach einigen Wochen begann ein merkliches Fallen der Temperatur, das am Anfang etwa 1° pro Woche betrug, sich schliesslich aber auf mehr als 1° pro Tag steigerte. Wenn es mir nun auch gelungen ist, dies Fallen stets durch ein Nachregulieren mit der Hand auf Grund häufiger Temperaturmessungen auszugleichen, so sah ich mich doch schliesslich gezwungen, den komplizierten Regulator wieder durch einen einfachen Porzellanstab zu ersetzen. Die Ursache für die Verschlechterung des Regulators sehe ich in einem allmählichen Nachgeben des rotglühenden Eisens gegen den Druck des auf dem Regulator lastenden Hebels. Beim Herausnehmen aus dem Blei zeigte sich eine deutliche Verbiegung der an den Eisenstäben befindlichen Nasen.

An Stelle der von Bodenstein benutzten Quecksilberregulierung habe ich eine elektrische benutzt, lediglich um dem Hebel keine unnötige Arbeitsleistung zuzumuten. Denn während bei dem von Bodenstein beschriebenen Apparat ein Aufwand von Arbeit nötig ist, um den Schwimmer seines Regulators in das Quecksilber zu drücken, ist zum Schliessen eines elektrischen Stromes lediglich die Herstellung eines Kontaktes nötig, was mit einem äusserst geringen Arbeitsaufwand geschehen kann.

Demgemäss bewegte sich bei meinem Apparat der Hebel zwischen zwei Kontakten derart, dass er jedesmal bei der Berührung einen Strom auslöste. Um ein exaktes Hin- und Hergehen des Hebels zwischen den

dem Hebelende äusserst nahe stehenden Kontakten zu erzielen, war es nötig, den Ofen möglichst vor Erschütterungen zu schützen, und so sah ich mich z. B. genötigt, die Führung für die Rührung nicht an den Stativstangen des Ofens selbst, sondern an einer in der Nähe befindlichen Wand anzubringen.

Den durch die Bewegung des Hebels ausgelösten Strom habe ich mit Hilfe eines Apparates zur Regulierung der Gaszufuhr benutzt, der nach einer Idee von Herrn Prof. Ostwald[1]) hergestellt ist, und dessen Prinzip darauf beruht, dass er zu seiner Betätigung jedesmal nur eines zeitlich sehr kurzen Stromstosses bedarf, wodurch eine grosse Ersparnis an elektrischer Energie solchen Apparaten gegenüber, die mit dauernd geschlossenem Strome arbeiten, erzielt wird. Der Apparat wird durch Fig. 2 schematisch dargestellt.

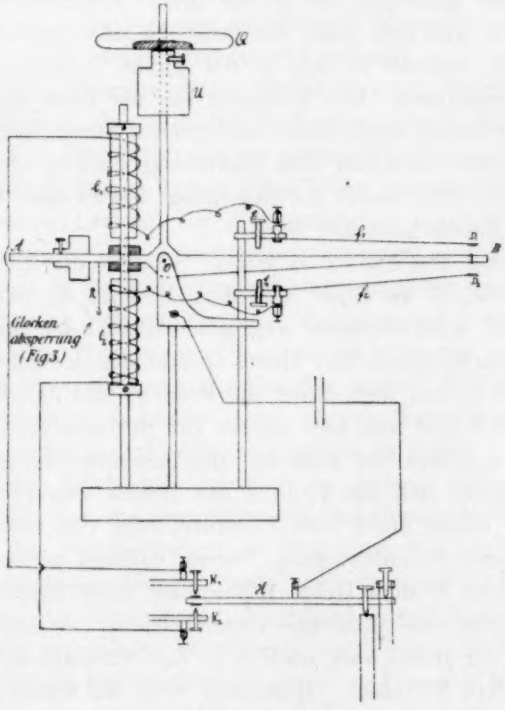


Fig. 2.

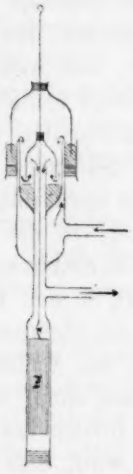


Fig. 3.

Der Hebel AB ist um den Punkt O drehbar und in diesem Punkte mit einer vertikalen Stange nach oben versehen, auf der sich ein er-

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch (2. Aufl.) S. 95; (1. Aufl.) S. 75.

hebliches Übergewicht U (etwa 700 g) verschieben lässt. Ein Umschlagen des Hebels, dessen Schwerpunkt über dem Drehpunkt liegt, wird durch die beiden Schrauben S_1 und S_2 verhindert, zwischen denen der Hebel sich leicht hin und her bewegt. Nicht zu weit vom Drehpunkt des Hebels hängt an dem einen Arm in R die in Fig. 3 dargestellte eigentliche Reguliervorrichtung. Dieselbe besteht aus zwei Glasglocken, die beide in Quecksilber tauchen, und von denen die innere durch eine kleine Hebung aus dem Quecksilber herausgehoben wird, während die äussere beständig eintaucht und den Abschluss gegen die Aussenluft bildet. Zur Führung der beiden Glasglocken, und um den Auftrieb des Quecksilbers zu kompensieren, ist unten an dem Stabe, der die beiden Glocken trägt, das schwere Gewicht : befestigt, das den Stab in seiner Lage hält. Befindet sich der Hebel mit dem Übergewicht in seiner Ruhelage rechts von der Mittellage, so ist die innere Glasglocke aus dem Quecksilber gehoben, und dem Gase, das unter ihr hinwegstreichen muss, der Weg geöffnet; befindet er sich in der linken Ruhelage, so ist die Gaszuführung geschlossen. Der Übergang aus der einen in die andere Ruhelage wird jedesmal durch einen elektrischen Strom bewirkt, der je nach den Umständen entweder den Elektromagneten e_1 oder e_2 erregt, und welcher seinerseits durch die Bewegung des an dem Topf des Ofens befindlichen Hebels ausgelöst wird.

Betrachten wir einmal den Fall, dass infolge Steigens der Temperatur des Ofens der Hebel H am Topf sich dem Kontakt K_2 nähert. Sobald Berührung eintritt, wird folgendes stattfinden: Durch den Strom, welcher von der Stromquelle durch den Hebel H und den Kontakt K_2 zu dem Elektromagneten e_2, von dort durch die Feder f_2 und den Kontakt D_2 in den Hebel AB und von hier zurück zur Stromquelle geht, wird der Elektromagnet e_2 erregt und zieht den ihm gegenüberliegenden Anker an. Dadurch entfernt sich das Ende B des Hebels vom Punkte D_2, und somit tritt an dieser Stelle eine Unterbrechung des Stromes ein. Infolge der erhaltenen Beschleunigung, welche dadurch genügend gross wird, dass die Feder f_2 dem Hebel AB infolge ihrer Elastizität eine Weile folgt und somit eine allzufrühe Unterbrechung des Stromes verhindert, bewegt sich der Hebel aber noch über die Mittellage hinaus und gelangt in die andere Ruhelage. Hierdurch wird die Gasabsperrungsvorrichtung geschlossen.

Dadurch, dass sich die Wippe in die andere Ruhelage begeben hat, ist Berührung bei dem Punkte D_1 eingetreten, und damit alles für die nächste Betätigung des Stromes vorbereitet, welche ihrerseits eintritt, sobald infolge der abgesperrten Gaszufuhr die Temperatur des Ofens

so weit sinkt, dass der Hebel Kontakt bei K_1 gibt und so einen Strom durch den obern Elektromagneten, die obere Feder und den Kontakt bei D_1 genau entsprechend dem zuerst betrachteten Falle, auslöst.

Dem anfangs mehrfach beobachteten Übelstande, dass die Wippe infolge eines ungenügenden Bewegungsimpulses gerade in der Mittellage (also im labilen Gleichgewichte) stehen blieb, habe ich später dadurch vorgebeugt, dass ich das in der Figur mit Q bezeichnete Röhrchen mit Quecksilber anbrachte; das Eintreten des labilen Gleichgewichtes wird nun durch die Leichtflüssigkeit des mitbewegten Quecksilbers ganz ausserordentlich unwahrscheinlich. Es sei noch erwähnt, dass das Übergewicht U nicht zu klein sein darf, da bei der an sich sehr geringen Bewegung der Wippe sonst gar zu leicht ein Hin- und Herpendeln eintritt. Anderseits darf die Bewegungsfreiheit des Hebels, also der Abstand der Schraube S_1 und S_2 nicht zu gross sein, da sich die Anker sonst zu weit von den zugehörigen Magneten entfernen und der Wirkungssphäre derselben entzogen werden.

Zum Betriebe dieser Wippe war ein Strom von 8 Volt Spannung erforderlich, den vier der im Institut gebräuchlichen Bleiakkumulatoren lieferten. Der Verbrauch an elektrischer Energie war infolge der ausserordentlich kurzen Dauer eines jeden Stromschlusses sehr gering. Eine einmalige Ladung der Akkumulatoren genügte für eine monatelange Benutzung. Als sehr nützlich erwiesen sich Funkenfänger[1]) aus Aluminium in Magnesiumsulfatlösung; dieselben beugten einem anfangs beobachteten Verschmieren der Kontakte mit gutem Erfolge vor.

Zum Heizen des Ofens diente ein aus den gebräuchlichen Gasleitungsröhren zusammengesetzter grosser Teklubrenner, durch den ich die anfangs benutzten zwei kleinen Teklubrenner ersetzte, um eine gleichmässige, cylindrische Flamme zu haben.

Ein Übelstand, der sich im Anfang sehr unangenehm bemerkbar machte, war das Durchschlagen des Brenners; dasselbe trat sehr häufig bei der Verringerung der Gaszufuhr ein, da diese infolge des Umschlagens der Wippe immer sehr plötzlich und mit einem Stoss stattfand. Ich habe diesem Übelstand durch einen Apparat, der sich am besten mit einem Windkessel vergleichen lässt, abgeholfen. Derselbe besteht aus zwei ineinander gestellten Flaschen mit abgesprengtem Boden, von denen die grössere zum Teil mit Wasser gefüllt ist. Nachdem das aus der Leitung kommende Leuchtgas die Wippe passiert hat, durchströmt es die innere der beiden Flaschen, um dann zum Brenner ge-

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch (2. Aufl.) S. 397.

leitet zu werden. Durch den Gasdruck entsteht ein Niveauunterschied zwischen dem Wasserstand der innern und der äussern Flasche, und nach Absperrung der Gaszufuhr findet infolge des Nachströmens des Wassers ein allmähliches Aufhören der Gaszufuhr zum Brenner statt.

b. Messung der Temperatur.

Zur Messung der Temperatur diente ein Platin-Platinrhodiumthermoelement, wie es von Heräus-Hanau geliefert wird, und dessen elektromotorische Kraft e oberhalb 250° gegeben ist durch die Gleichung[1]):

$$e = -0{\cdot}310 + 0{\cdot}008048\,t + 0{\cdot}00000172\,t^2,$$

wenn die Temperatur der freien Enden 0° beträgt. Ist das nicht der Fall, sondern ist die Temperatur der freien Enden etwa gleich τ, so ist, wenn $\tau > 40°$ ist, für t der Ausdruck $\left(t - \frac{\tau}{2}\right)$ einzusetzen. Ist e durch Messung bekannt, so berechnet sich hieraus die Temperaturdifferenz t_1 zwischen der Lötstelle und den freien Enden aus folgender Relation: $\left(t - \frac{\tau}{2}\right) = t_1 = -2339{\cdot}5 + \sqrt{5653600 + 581390\,.\,e}$.

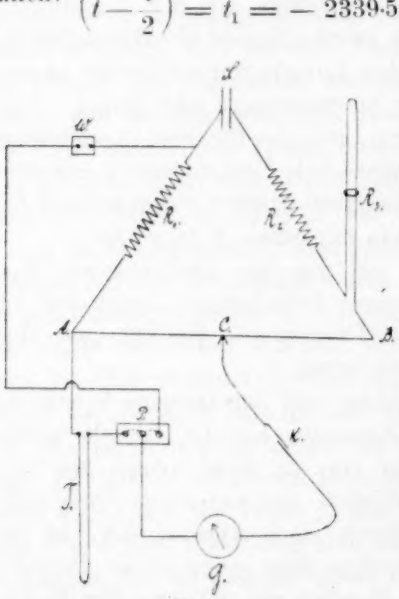


Fig. 4.

Das von mir benutzte Thermoelement war von der Technischen Reichsanstalt in Berlin geeicht, und seine Angaben stimmten vollständig mit denen aus obiger Gleichung berechneten überein.

Die von mir benutzte Anlage ist in Fig. 4 schematisch gezeichnet. Ein Bleiakkumulator, dessen Spannung etwa 2 Volt beträgt, ist durch die Widerstände R_1, R_2 und R_3 und die Wheatstonesche Brücke AB geschlossen. Der Widerstand R_1 besteht aus Platiniridiumdraht, ebenso der Draht der Messbrücke, so dass diese beiden ein konstantes, von der Temperatur unabhängiges Widerstandsverhältnis haben. Der Widerstand R_2 ist ein Stöpselwiderstand von 1500 Ohm und mit dem Widerstand R_3, der im ganzen 10 Ohm umfasst, und mit einem Schleifkontakt versehen ist, so verbunden, dass jeder beliebige Widerstand zwischen 0

[1]) Holborn und Day, Drud. Ann. **2**, 520 (1900).

und 1500 Ohm eingeschaltet werden kann. Durch Veränderung des variablen Widerstandes lassen sich Schwankungen in der Spannung des Akkumulators und in den Widerständen der Leitungsdrähte stets so ausgleichen, dass zwischen den Enden der Brücke ein konstantes Potentialgefälle stattfindet. Um dies zu konstatieren, dient der Vergleich mit einem Westonelement, das als ausreichend konstant zu betrachten ist, da es immer bei Zimmertemperatur benutzt wird. Dasselbe wird gegen den Widerstand R_1 und die halbe Brücke AC geschaltet, und nunmehr der Widerstand $R_2 + R_3$ so lange variiert, bis das Galvanometer G stromlos ist. Dann ist erreicht, dass, welches auch die Spannung des Akkumulators und die wahren Grössen der benutzten Widerstände sein mögen, stets auf der Brücke dasselbe Potentialgefälle herrscht. Hiervon überzeugt man sich durch folgende Rechnung.

Es sei x die wechselnde Spannung des Akkumulators, a die konstante Spannung des Westons, s die Spannung zwischen den Enden der Brücke. Bezeichne ich mit α den Widerstand der Brücke, mit μ den Widerstand R_1, mit ξ den augenblicklich eingeschalteten Widerstand des Rheostaten R_2 und R_3, so gilt, wenn das Weston gegen die Hauptleitung geschaltet ist, und das Galvanometer gerade in dem Augenblick, wo der Brückenzeiger den Brückendraht halbiert, stromlos ist, folgende Beziehung:

$$x : a = (\alpha + \mu + \xi) : \left(\frac{\alpha}{2} + \mu\right), \tag{1}$$

$$x : s = (\alpha + \mu + \xi) : \alpha. \tag{2}$$

Daraus folgt durch Division:

$$s : a = \alpha : \left(\frac{\alpha}{2} + \mu\right),$$

also:

$$s = \frac{\alpha \,.\, a}{\frac{\alpha}{2} + \mu}. \tag{3}$$

Berücksichtigt man, dass die Widerstände α und μ aus demselben Material, nämlich aus Platiniridium sind, und somit ihr Verhältnis zu einander unabhängig von der Temperatur ist, so kann man setzen:

$$\alpha : \mu = \varkappa; \quad \alpha = \varkappa \,.\, \mu.$$

Dann folgt aus (3):

$$s = \frac{a \,.\, \varkappa \,.\, \mu}{\frac{\varkappa \mu}{2} + \mu} = \frac{2\, a \varkappa}{2 + \varkappa}. \tag{4}$$

Da a und $\varkappa$ konstante Grössen sind, so ist unter den angegebenen Bedingungen s konstant. Die Grösse, die dem Widerstand $R_2 + R_3$, die

ich mit ξ bezeichnet habe, zu erteilen ist, damit die genannten Bedingungen erfüllt sind, ergibt sich aus (1):

$$a+\mu+\xi = \frac{x}{a}:\left(\frac{a}{2}+\mu\right),$$

$$\xi = \frac{x}{a}\left(\frac{a}{2}+\mu\right)-(a+\mu),$$

$$\xi = \frac{x}{a}\left(\frac{\varkappa\mu}{2}+\mu\right)-(\varkappa\mu+\mu),$$

$$\xi = \frac{x}{a}\cdot\mu\left(\frac{\varkappa}{2}+1\right)-\mu(\varkappa+1),$$

$$\xi = \mu\cdot\frac{x\left(\frac{\varkappa}{2}+1\right)-a(\varkappa+1)}{a}.$$

Da die Spannung des Akkumulators angenähert doppelt so gross ist, als die des Westons, so zeigt die Formel leicht, dass die Summe der Widerstände R_2 und R_3 angenähert gleich dem Widerstande R_1 sein muss.

Der Widerstand der Brücke betrug sehr angenähert 10 Ohm, woraus sich mit Hilfe der abgeleiteten Formeln ohne weiteres ergibt, dass die Widerstände R_1 und R_2+R_3 etwa je 1400 Ohm betragen müssen, um eine Temperaturmessung bis 800° zu ermöglichen.

Eine Temperaturmessung wurde also folgendermassen ausgeführt. Das Weston wird in der angegebenen Weise gegen den Hauptstromkreis geschaltet, der Brückenzeiger genau auf 500 mm eingestellt, und der variable Widerstand so eingestellt, dass das Galvanometer stromlos ist. Wenn dies erreicht ist, ist die Brücke „richtig". Nunmehr wird das Thermoelement gegen die Brücke geschaltet und der Brückenzeiger bis zur Stromlosigkeit des Galvanometers verschoben. Zum Schluss wird die Brücke abermals mit dem Weston verglichen um zu konstatieren, ob sich die Brücke nicht etwa während der Messung geändert hat.

Die Eichung des Thermoelementes geschah empirisch, indem dasselbe auf bekannte Temperatur gebracht und die Einstellung auf der Brücke abgelesen wurde. Diese Bestimmung wurde mehrfach wiederholt, wobei sich als Mittel folgende Zahlen ergaben: Die Temperatur t betrug nach den Angaben eines von der technischen Reichsanstalt geeichten Quecksilberthermometers von Niehls-Berlin 351·6°. Die hierzu gehörige Einstellung der Brücke $a = 386{\cdot}0$ mm. Die Temperatur der freien Enden des Thermoelementes, welche sich in schmelzendem Eise befanden, 0°. Somit ist die Temperatur t als die Temperaturdifferenz des Thermoelementes aufzufassen. Daraus berechnet sich auf Grund der

Formel auf Seite 394 folgende elektromotorische Kraft:

$$e = 2{\cdot}733 \text{ Millivolt.}$$

Da die elektromotorische Kraft eine lineare Funktion der Brückenteilung ist, so gilt, wenn ich das Potential an dem Ende der Brücke, an dem der eine Schenkel des Thermoelementes angeschlossen ist, mit 0 bezeichne, die allgemeine Beziehung $e = ca$, wo c ein Zahlenfaktor ist. Dieser lässt sich aus obigen Daten berechnen. Es ist:

$$c = \frac{e}{a} = \frac{2{\cdot}733}{386{\cdot}0} = 0{\cdot}0070803.$$

Diese Zahl gibt mir zugleich das Potentialgefälle, das einem mm an der Brücke entspricht. Es ist also:

$$e = 0{\cdot}0070803 \,.\, a.$$

Setze ich dies in die Gleichung Seite 394 ein, so erhalte ich:

$$t_1 = -2339{\cdot}5 + \sqrt{5653600 + 4116{\cdot}4 \times a}.$$

Dass diese Gleichung für $a = 0$ nicht $t_1 = 0$ liefert, rührt daher, dass ihr Gültigkeitsbereich erst bei etwa 250° beginnt; unterhalb dieser Temperatur lässt sich die elektromotorische Kraft nicht durch eine Temperaturfunktion vom zweiten Grade darstellen. Die oberste Grenze der Messungen ist gegeben durch $a = 1000$. Hierfür wird $t_1 = 786{\cdot}1°$.

Um ganz sicher gegen Änderung der Thermokraft des Elementes zu sein, wurde dies von der Reichsanstalt geeichte Element nur sehr selten benutzt, sondern meistens durch ein anderes ersetzt, das sich dauernd im Ofen befand und von Zeit zu Zeit mit diesem verglichen wurde. Ausserdem wurden die freien Enden dieses zweiten Elementes nicht auf 0° gehalten, wegen der grossen Mühe, die dies verursachte, sondern sie befanden sich in einem Ölbad, das freiwillig eine Temperatur etwa zwischen 20° und 40° annahm, und die bei jeder Messung mitbestimmt wurde. Die Ofentemperatur ergibt sich dann als Summe der Temperaturdifferenz zwischen den freien Enden und der Lötstelle im Ofen, die durch Messung an der Brücke bestimmt wurde, der Temperatur an dem freien Ende im Öl mit dem Faktor $^1/_2$ und einer Korrekturgrösse, die die Abweichungen dieses Elementes von dem Normalelement angibt.

Diese letztern wurden von Zeit zu Zeit neu bestimmt und hatten folgende Werte:

Am 15. März 1902:

Normalelement	351·7°	581·3°	674·5°
Gebrauchselement	335·8°	565·3°	658·0°
Korrektur	+ 15·9°	+ 16·0°	+ 16·5°

	Am 15. April 1902:	Am 28. April 1902:
Normalelement	574·0°	575·0°
Gebrauchselement	558·0°	558·2°
Korrektur	+ 16·0°	+ 16·8°

Als Galvanometer diente ein d'Arsonvalsches Spiegelgalvanometer von Edelmann-München, das mittels Fernrohr abgelesen wurde und eine Empfindlichkeit von etwa 0·001 Millivolt hatte. Die Messung der Temperaturdifferenz ist also mindestens bis auf $^1/_4{}^0$ genau. Da aber zur Bestimmung der Temperatur stets mehrere Zahlen addiert wurden, so können die Temperaturangaben selbst keine grössere Genauigkeit als etwa $^1/_2{}^0$ beanspruchen, was bei der Höhe der Temperatur ausreicht. Es bleibt noch zu erwähnen, dass es mehr darauf ankam, sich von der Konstanz der Temperatur zu überzeugen, als den wahren Wert derselben mit solcher Genauigkeit zu erkennen. Das letztere kann nur für eine quantitative Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Reaktion in Frage kommen, welche aber nicht in den Bereich der Arbeit gezogen wurde.

c. Die Herstellung und Aufbewahrung der Gase und Messung des Reaktionsverlaufes.

Zum Darstellen der Gase wurde für Kohlenoxyd die Einwirkung von Schwefelsäure auf Oxalsäure benutzt. Die dabei gleichzeitig entwickelte Kohlensäure wurde durch Natronkalk absorbiert und hinter diesen eine Flasche mit Barytwasser geschaltet, um sich von der Vollständigkeit der Absorption zu überzeugen.

Der Sauerstoff wurde anfangs aus Kaliumchlorat hergestellt aber ohne Zusatz von Braunstein, da dieser eine geringe Entwicklung von Chlor begünstigen soll. Zur besondern Vorsicht wurde der Sauerstoff noch mit Natronkalk und Natronlauge behandelt, um ganz sicher vor der Anwesenheit von Chlor zu sein. Später, als ich einen geeigneten elektrischen Strom zur Verfügung hatte, wurde die elektrolytische Darstellung aus Natronlauge vorgezogen, wie sie von Öttel[1]) angegeben ist.

Bei solchen Versuchen, bei denen mit trockenen Gasen operiert wurde, waren dieselben in Gasometern über reinem Glycerin aufbewahrt. Eine besondere Trocknung durch Chlorcalcium oder ähnliche Trockenmittel wurde nicht vorgenommen, da eine Entfernung der letzten Spuren von Feuchtigkeit bei meinen Versuchen nicht notwendig war. Um bei solchen Versuchen, welche mit grösserm Wasserdampfgehalt angestellt

[1]) Öttel, Elektrochemische Übungsaufgaben, S. 5. Halle 1897.

wurden, den Feuchtigkeitsgehalt der Gase zu kennen, wurden dieselben in Gasometern über Wasser aufbewahrt, welche sich selbst in einem grossen Wasserthermostaten befanden, dessen Temperatur innerhalb 0·05° konstant war; der Wasserdampfgehalt war dann ohne weiteres aus dem Dampfdruck des Wassers zu berechnen.

War ein Wassergehalt der Gase erforderlich, der den Sättigungsgrad bei Zimmertemperatur übertraf, so wurde der Thermostat, der die Gasometer enthielt, mit Gas geheizt und durch einen Toluolregulator von der üblichen Form auf konstanter Temperatur erhalten. Bei Versuchen, bei denen der die Gasometer enthaltende Thermostat unter Zimmertemperatur abgekühlt wurde, wurde hierzu Eiswasser benutzt, das durch eine selbsttätige Regulierung dem Thermostat periodisch zugeführt wurde. Dasselbe wurde einem Eisschrank durch eine Schlauchleitung entnommen, in die ein Quetschhahn eingeschaltet war, welcher durch die Erregung eines Elektromagneten geöffnet wurde. Zum Stromschluss für den Elektromagneten diente der übliche Toluolregulator, in den an Stelle der Gasabsperrungsröhre ein Platindraht eingeschmolzen war, an dem das Quecksilber bei steigender Temperatur Kontakt gab. Trat dies ein, so öffnete sich der Quetschhahn, es floss kaltes Wasser in den lebhaft gerührten Thermostaten; daraufhin trat Abkühlung, somit Zurücktreten des Quecksilbers im Regulator, Unterbrechung des elektrischen Stroms und Absperrung der Eiswasserzufuhr ein.

Es sei noch erwähnt, dass der von Foote[1]) beschriebene Apparat nicht zu benutzen war, weil er bei den grossen Dimensionen des Thermostaten zu wenig Wasser durchliess oder aber einen Toluolregulator von ungeheuern Dimensionen erfordert hätte.

Die Gasometer waren, um Verunreinigung der Gase vorzubeugen, ohne Benutzung von Stopfen ganz aus Glas geblasen (Fig. 5).

Das Vorratswasser stand mit dem im Gasometer befindlichen Wasser nur durch ein wenige Millimeter weites Glasrohr in Verbindung, um der Diffusion so weit als möglich vorzubeugen. In den Fällen, wo es sich nur um die Aufbewahrung von Kohlenoxyd und Sauerstoff handelte, erwiesen sich auch Gemische derselben wochenlang als von konstanter Zusammensetzung. War den Gasen Kohlensäure beigemengt, wie dies bei allen spätern Versuchen der Fall war, nachdem ein Einfluss der Kohlensäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit konstatiert worden war, so wurde das Gasometerwasser vorher mit diesem Gase gesättigt und ausserdem an den ersten Gasometer ein zweiter mit demselben

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 749 (1900).

Gasgemisch angeschlossen, wie es nebenstehende Figur veranschaulicht. Dadurch wurde die Diffusion sehr eingeschränkt, da sich ja auf beiden Seiten des Sperrwassers das gleiche Gasgemisch befand.

Da die Vereinigung der beiden Gase bei konstant gehaltenem Volumen unter Abnahme des Druckes vor sich geht, so ist es möglich, diese Druckabnahme als Mass des Reaktionsverlaufes zu benutzen.

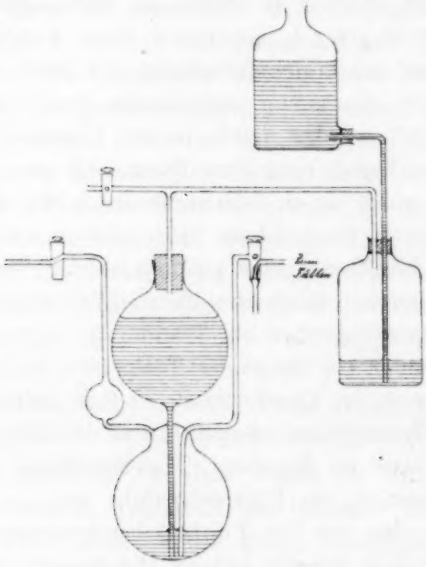


Fig. 5.

Fig. 6.

Da eine Druckmessung vorgenommen werden kann, ohne einen Eingriff in den Gang der Reaktion zu tun, so habe ich die Möglichkeit, an demselben Reaktionsgemisch den Verlauf der Reaktion von Anfang bis zu Ende zu verfolgen. Dies ist der wesentliche Vorteil gegenüber der Durchleitungsmethode, welche Bodenstein und Hélier[1]) bei ihren Untersuchungen benutzt haben. Beim „Durchleiten" ist zur Bestimmung eines jeden Versuchsdatums eine Analyse des Gasgemisches nötig, und diese Methode ist somit ungleich zeitraubender, als die Messung des Reaktionsverlaufes durch die blosse Änderung des Druckes. Die Einzelheiten der Methode sind derjenigen nachgebildet, welche Mittasch[2]) im hiesigen Institut bei seiner Untersuchung über die Bildung des Nickelkohlenoxyds benutzt hat.

[1]) Ann. Chim. Phys. (10) **7**, 521 ff.

[2]) Über die Dynamik des Nickelkohlenoxyds. Dissertation S. 14 ff.

Zur Messung des Druckes diente ein Quecksilbermanometer, das durch eine enge Glaskapillare mit dem Reaktionsgefäss in Verbindung stand. Die Skala war in Millimeter geteilt, und die Ablesung geschah bis auf $^1/_{10}$ mm, wobei die $^1/_{10}$ mm geschätzt wurden.

Zur genauen und schnellen Einstellung des Quecksilbermeniskus auf eine bestimmte Marke bewährte sich folgende einfache Einrichtung. Die Niveaubirne hing an einer Schnur, welche oben über eine Rolle lief und auf der Vorderseite des Skalenbrettes in eine Klammer eingespannt wurde, wie man sie zur Befestigung von Rouleauxschnüren benutzt. Durch die Einspannung der Schnur wurde die Einstellung bis auf 1 oder 2 mm genau ohne Mühe bewirkt. Zur feinen Einstellung diente eine Schraube, welche einen Hebel hob, durch dessen Bewegung die Schnur nachgespannt werden konnte (Fig. 6). Auf diese Weise war es möglich, den Meniskus innerhalb 20—30 Sekunden auf die Marke einzustellen.

Als Reaktionsgefässe dienten mir von der königlichen Porzellanmanufaktur in Berlin bezogene Gefässe, welche inwendig glasiert waren. Ich wählte glasierte Gefässe, um eine möglichst definierte Oberfläche zu haben, da sich nach den Untersuchungen von Bodenstein über das Wasserstoffknallgas voraussehen liess, dass die Beschaffenheit der Oberfläche von wesentlichem Einfluss auf den Gang der Reaktion sein würde. Die Gefässe wurden, bevor sie in Gebrauch genommen wurden, durch Auswaschen mit heisser Salpetersäure und Wasser gereinigt. Zur Verbindung der Porzellangefässe mit den übrigen Teilen des Apparates dienten gläserne Kappen, welche mit „Bergmannkitt" auf die Porzellanrohre aufgekittet wurden. Die Kittstellen wurden, um einem Erweichen derselben vorzubeugen, durch Wasserkühlung auf 40—50° gehalten. Die Dichtung war eine vorzügliche, indem die Gefässe tagelang das beste Vakuum hielten.

Um die Gefässe zu evakuieren, wurde eine Töplersche Quecksilberluftpumpe benutzt.

Die Verbindung der einzelnen Teile des Apparates wurde durch kapillare Glasrohre hergestellt. Die Verwendung von Gummischläuchen wurde gänzlich vermieden, die Glasenden waren vielmehr in allen Fällen aneinander geschmolzen.

Zur möglichst dichten Absperrung wurden nur Hähne mit schiefer Bohrung und an den Stellen, die auf Druckdifferenzen längere Zeit beansprucht wurden, solche mit Quecksilberdichtung verwendet.

Die Zusammensetzung des ganzen Apparates wird durch beistehende schematische Zeichnung zur Anschauung gebracht (Fig. 7).

Der Apparat setzt sich aus drei Hauptteilen zusammen: 1. ist der Thermostat, der die Gasometer G_1 und G_2 mit Kohlenoxyd und Sauerstoff enthält. Fortgelassen ist der Toluolregulator, sowie die Heiz-, resp. bei niedern Temperaturen Abkühlungsvorrichtung und das durch einen Elektromotor angetriebene Rührwerk. Die Gasometer werden gefüllt durch die Dreiweghähne H_7 und H_8; entleert durch die Hähne H_5 und H_6.

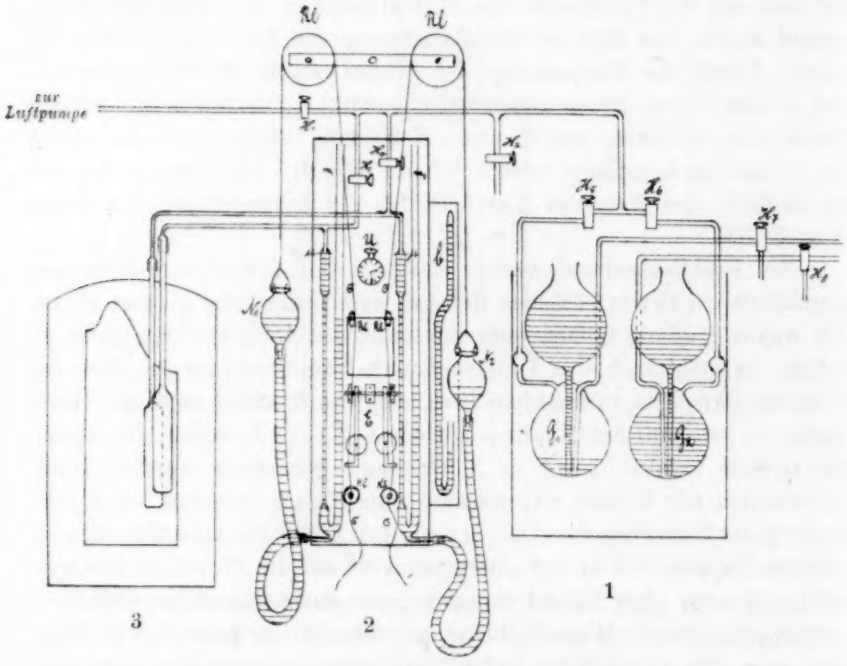


Fig. 7.

In Teil 2 ist das Manometerbrett mit den beiden Manometern m_1 und m_2 und seitlich dem Barometer b dargestellt. $\mu\mu$ sind die Marken, auf die der Quecksilbermeniskus eingestellt wird durch Heben und Senken der Niveaubirnen N_1 und N_2, welche an den Schnüren oo hängen. Diese gleiten über die Rollen Rl, führen auf der Rückseite des Brettes herab und sind vorn in die Klammern Kl eingespannt. E bezeichnet die Hebelvorrichtung zur genauen Einstellung. U ist die Uhr, welche sich zwischen den beiden Einstellmarken bequem in Augenhöhe befindet.

In Teil 3 sind die Reaktionsgefässe mit dem sie enthaltenden gusseisernen Topf dargestellt. Auf eine Zeichnung des Thermostaten kann

verzichtet werden, da sich eine solche in der mehrfach citierten Schrift Bodensteins: „Gasreaktion in der chemischen Kinetik," auf Seite 129 befindet.

II. Ermittlung und Verrechnung der Versuchsdaten.

Ein Versuch wurde also in der Weise angestellt, dass zunächst das im Ofen befindliche Porzellangefäss evakuiert wurde nebst allen zu den Gasometern und Manometern führenden Leitungen. Sodann wurde durch Öffnen des Gasometerhahns zuerst das eine Gas hineingelassen; dabei war zugleich das Manometer an die Leitung angeschlossen, so dass in jedem Augenblick die Menge des eingeströmten Gases am Druck erkannt werden konnte. Hierauf wurden Gasometer, Reaktionsgefäss und Manometer durch Schliessen der Hähne abgestellt und die Leitung von neuem evakuiert, was mit wenigen Pumpenzügen erreicht war, da die Leitungen fast alle kapillar waren. Sodann erfolgte das Einströmen des zweiten Gases, dessen Menge wieder an der Druckzunahme erkannt wurde. Da alle Versuche bei derselben Temperatur angestellt sind, so ist es statthaft, die Konzentration der Gase direkt durch ihren Partialdruck zu messen. Es sind daher alle angegebenen Zahlen als Druck von so und so viel Millimeter Quecksilber zu verstehen. Waren die Gase feucht, so ist von dem am Manometer abgelesenen Druck eine dem Wasserdampfgehalt entsprechende Grösse abzuziehen, die sich folgendermassen ergibt: Beträgt der Dampfdruck des Wassers bei der bekannten Temperatur τ des Gasometerthermostaten c Millimeter, so heisst das, dass in einem unter Atmosphärendruck stehenden Gase c Millimeter Wasser enthalten sind. Beträgt nun der Druck des in das Reaktionsgefäss eingeströmten Gases a Millimeter, so ist demnach die Grösse $\frac{ac}{760}$ für Wasser abzuziehen.

Da die Reaktion nach der Gleichung:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

vor sich geht, so kann ich den Vorgang so auffassen, dass der Sauerstoff verschwindet, und dabei gleichzeitig an die Stelle von Kohlenoxyd Kohlensäure tritt. Die Abnahme des Druckes, die ich am Manometer unmittelbar in Millimetern beobachte, gibt mir also direkt die Masszahl für die Abnahme des Sauerstoffs; bezeichne ich diese mit x, die Anfangskonzentration des Sauerstoffs mit a, so ist in einem bestimmten Zeitpunkt die Konzentration des Sauerstoffs gleich $a - x$.

Da auf ein Molekül Sauerstoff zwei Moleküle Kohlenoxyd verschwinden, so ist, wenn ich die Anfangskonzentration des Kohlenoxyds

mit $2b$ bezeichne, zur selben Zeit die Konzentration des Kohlenoxyds gleich $2(b-x)$.

Wenn nun die empirische Formel:

$$O_2 + 2CO = 2CO_2$$

den tatsächlichen Verlauf des Vorgangs darstellt, so muss für diesen die Differentialgleichung gelten:

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x)(b-x)^2.$$

Ist $a = 2b$, d. h. sind die Gase in äquivalenten Mengen vorhanden, so geht der Ausdruck über in:

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x)^3.$$

Die Integrale dieser Gleichungen sind von Fuhrmann[1]) berechnet und haben folgende Werte:

1. Fall: $$K_1 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{(a-b)^2}\left[\frac{(a-b)x}{b(b-x)} + \log\left(\frac{a(b-x)}{b(a-x)}\right)\right];$$

2. Fall: $$K_1 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{2a^2} \cdot \frac{x(2a-x)}{(a-x)^2}.$$

Die Aufgabe besteht also darin, zunächst diese Formeln durch das Experiment auf die Anwendbarkeit auf meine Reaktion zu untersuchen, und wenn sie sich bewähren, den Einfluss, den eine Veränderung der Wasserdampfkonzentration, der Gefässoberfläche, der Temperatur und anderer Faktoren auf die K-Werte ausüben, zu bestimmen. Wenn sie sich dem tatsächlichen Verlauf des Versuches nicht anschliessen, so sind sie, wenn es möglich ist, durch solche, die den Vorgang besser charakterisieren, zu ersetzen.

III. Fehlerquellen.

Bevor ich jedoch mit der Mitteilung der Versuchsergebnisse beginne, möchte ich nicht unterlassen, eine kurze Zusammenstellung der Fehlerquellen zu geben, da ihre Kenntnis zur Beurteilung der erzielten Genauigkeit erforderlich ist.

Die wesentlichste Fehlerquelle ist darin zu erblicken, dass nicht das ganze an das Manometer angeschlossene Gasvolumen an der Erhitzung Teil nimmt, sondern naturgemäss ein gewisser Prozentsatz, der sich in den Leitungen befindet, in Abzug zu bringen ist. Bei der benutzten Untersuchungsmethode ist ein solcher Fehler ganz überhaupt nicht zu vermeiden. Er wurde so weit als möglich durch die Benutzung enger

[1]) Diese Zeitschr. 4, 89 (1889).

Kapillaren und sonstige Verringerungen dieses schädlichen Raumes eingeschränkt und kann zu grössern Fehlern sicher keinen Anlass geben, wenn man bedenkt, dass der Raum der Reaktionsgefässe etwa 250 ccm betrug, dem ein schädlicher Raum von höchstens 1—2 ccm gegenübersteht.

Als zweites störendes Moment kommt die ungenaue Definition des Beginnes der Reaktion hinzu. Das Einströmenlassen des zweiten Gases erfordert selbstverständlich eine bestimmte Zeit, und während dieser Zeit ist die Reaktion schon im Gange, ohne dass für die Konzentration des hinzuströmenden Gases ein bestimmter Wert angegeben werden kann. Man kann den Einfluss dieses Fehlers zunächst dadurch verringern, dass man die Temperatur so wählt, dass die Reaktion nicht zu schnell geht, und die Ungenauigkeit der Bestimmung der Anfangszeit somit verschwindend klein wird, gegenüber den verhältnismässig grossen Zeiten der Reaktionsdauer. Den absoluten Betrag dieses Fehlers suchte ich dadurch möglichst klein zu machen, dass durch Probieren festgestellt wurde, dass das Einströmen des Gases im Mittel etwa 20 Sekunden in Anspruch nahm. Demgemäss wurde der Hahn 10 Sekunden vor Schluss einer vollen Minute geöffnet, und die Einströmungsgeschwindigkeit nach Möglichkeit so bemessen, dass der Hahn 10 Sekunden nach Beginn der neuen Minute zu schliessen war. Als Beginn der Reaktion ist dann der Beginn dieser Minute angesetzt. Die Ablesung geschah alsdann von Minute zu Minute während fünf Minuten; aus den so gewonnenen Daten konnte mit erheblicher Genauigkeit auf den Anfangszustand extrapoliert werden.

Es sei noch erwähnt, dass der Temperaturausgleich des kalt hineinströmenden Gases in unmessbar kurzer Zeit stattfand, wie durch Versuche mit indifferenten Gasen konstatiert wurde. Eine zweite Frage ist die, ob die Diffusion der Gase bereits nach einer Minute eine vollständige ist; ich glaube aber, dass dies bei der hohen Temperatur unbedingt anzunehmen ist.

In der Regel habe ich mich damit begnügt, den Verlauf der Reaktion nur an der Druckabnahme zu messen; in einzelnen Fällen wurde das später aus den Gefässen herausgepumpte Gas analysiert. Es ergab sich aber in allen analysierten Fällen eine gute Übereinstimmung, so dass die Brauchbarkeit der Methode dadurch ausser Frage gestellt ist.

Als Beleg teile ich zwei Beispiele mit: In einem Falle betrug die gemessene Druckabnahme 74·1. Die entsprechende, aus dem durch Analyse bestimmten Endzustand berechnete Umsatzmenge betrug im Mittel für Sauerstoff und Kohlenoxyd 73·3.

Ein zweites Beispiel gab folgendes Wertepaar. Die gemessene Druckabnahme betrug 96·2 Aus dem durch Analyse bestimmten Endzustand berechnete sich die Druckänderung für Sauerstoff und Kohlenoxyd im Mittel zu 96·1.

Die Übereinstimmung beträgt in dem einen Falle zwar nur 1%, aber wenn man bedenkt, dass das Gas nach der Reaktion die Luftpumpe passieren und in einem besondern Apparat aufgefangen werden muss, und alsdann erst in die Apparate zur Gasanalyse gebracht werden kann, so ist das nicht überraschend.

Eine weitere Fehlerquelle ist etwa noch in den Schwankungen der Temperatur des Bleithermostaten zu erblicken. Die Konstanz innerhalb der einzelnen Versuchsreihen ist innerhalb eines Grades und somit durchaus hinreichend. Anders steht es mit dem Vergleich der Reihen untereinander. Hier kommen Schwankungen innerhalb 5—6° vor, und wenn man bedenkt, dass eine solche Differenz ausreicht, um die Geschwindigkeit manches bei Zimmertemperatur verlaufenden Vorganges zu verdoppeln, so erscheint es fraglich, ob unter diesen Verhältnissen die Temperatur von Versuch zu Versuch als „konstant" zu betrachten ist. Um eine Schätzung der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturschwankungen zwischen 569 und 575° (das sind die äussersten Grenzen) zu ermöglichen, habe ich die Versuche von Bodenstein über die Knallgasreaktion zum Vergleich hinzugezogen. Da es sich hier nur um die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit handelt, so ist ein solcher Vergleich sicher erlaubt, da sich die Knallgasreaktion in demselben Temperaturgebiet bewegt und auch sonst mit der meinigen sehr viel Ähnlichkeit hat. Der Rechnung ist die von Bodenstein[1]) ermittelte Formel:

$$\log K = -\frac{16298}{T} - 48{\cdot}455 \log T + \text{konst.}$$

zu Grunde zu legen, und sie ergibt für eine Temperaturschwankung von 569—575° eine Änderung von K von 1 auf 1·197. Hiernach würde die grösstmögliche Abweichung etwa 20% betragen. Wenn man aber berücksichtigt, dass die weit überwiegende Mehrzahl der Versuche innerhalb 2—3° ausgeführt ist, so erkennt man, dass auch diese Fehlerquelle nicht von grosser Bedeutung ist. Da sich, wie die spätern Versuche zeigen, anderweitige Störungen von erheblich grösserm Einfluss herausstellen, so kann die Temperatur auch als genügend konstant anerkannt werden, um die Versuchsreihen untereinander zu vergleichen. Endlich

[1]) Gasreaktionen S. 110.

ist bei jedem Versuch genau die Temperatur, bei der er angestellt wurde, vermerkt, so dass auch die Temperaturschwankungen berücksichtigt werden können.

Als letzte Fehlerquelle verdient der Umstand erwähnt zu werden, dass diejenigen im Gasometer längere Zeit aufbewahrten Gasgemische, welche Kohlensäure enthielten, ihre Zusammensetzung mit der Zeit etwas änderten. Hier wurde so verfahren, dass das Gasgemisch von Zeit zu Zeit analysiert und aus den so gefundenen Daten der Zustand zur Zeit des Beginnes einer Reaktion durch Interpolation nach der Zeit bestimmt wurde, was sicher zulässig ist, da die Änderungen klein sind.

IV. Ergebnisse der Versuche.

Es sei gleich hier erwähnt, dass alle angestellten Versuche mit Ausnahme der ersten Vorversuche, welche lediglich zur Auffindung eines geeigneten Temperaturgebietes dienten, mitgeteilt sind.

Bei allen Versuchen ist die Temperatur in Graden Celsius, die Konzentration in Millimetern Quecksilberdruck und die Zeit in Minuten angegeben. Dabei ist die Konzentration des Sauerstoffs mit a, die des Kohlenoxyds mit $2b$, die des Wasserdampfs mit $2c$ und die der Kohlensäure mit $2d$ bezeichnet. Unter T ist die Temperatur des Bleibades, unter t die Versuchszeit und unter x die zur Zeit t umgesetzte Menge verzeichnet. Sämtliche Versuche sind nach der oben erwähnten Fuhrmannschen Formel für die trimolekularen Reaktionen berechnet, und die so erhaltenen Koeffizienten in der Rubrik unter K_1[1]) eingetragen. Die schon jetzt bei einigen Tabellen verzeichneten Zahlen in den Rubriken K_2[1]) und K_3[1]) sind nach andern Formeln berechnete Koeffizienten, welche ihre Erklärung später finden und lediglich schon jetzt den Tabellen beigefügt sind, um eine zweimalige Aufnahme derselben zu vermeiden. Die den einzelnen Versuchen beigefügten Nummern geben ihre zeitliche Aufeinanderfolge wieder.

a. Bemühungen zur Bestimmung der Reaktionsordnung.

1. Mitteilung der Messungen.

Gruppe 1:

Versuche mit wenig definierten Wassermengen ohne Gegenwart von Kohlensäure.

Die ersten Versuche sind ziemlich willkürlich angestellt, lediglich, um einen ersten Einblick in die Reaktionsordnung zu gewinnen. Die

[1]) Sämtliche K-Werte sind mit 10^8 multipliziert, um das unnötige Schreiben vieler Nullen zu ersparen.

Gruppe 1 umfasst somit eine Zahl von unter sich wenig übereinstimmenden Versuchen, bei denen auf eine Konstanz der Wasserdampfkonzentration kein besonderer Wert gelegt wurde.

In Tabelle 1 sind zwei Versuche niedergelegt, bei denen zuerst feuchter Sauerstoff und kurze Zeit darauf feuchtes Kohlenoxyd in das Reaktionsgefäss gebracht wurde. Bei den Versuchen der Tabelle 2 ist der umgekehrte Weg eingeschlagen, indem zuerst Kohlenoxyd und dann Sauerstoff eingelassen wurde. Die nach der dritten Ordnung berechneten Koeffizienten steigen innerhalb der einzelnen Reihen stark. Immerhin ist die relativ gute Übereinstimmung der Anfangswerte von K_1 von Reihe zu Reihe, bei den doch sehr verschiedenen Anfangskonzentrationen, bemerkenswert. Tabelle 2 lässt bei fast gleichbleibender Kohlenoxydkonzentration ein Fallen der Koeffizienten bei zunehmender Sauerstoffkonzentration erkennen, ein Umstand, der häufiger wiederkehren wird und darauf hindeutet, dass der Sauerstoff sich weniger als mit der ersten Potenz seiner Konzentration an der Bestimmung der Geschwindigkeit beteiligt.

Zwei Versuche mit sehr viel geringerer Wasserkonzentration finden sich in Tabelle 3a. Von diesen ist Versuch 4 in demselben Reaktionsgefäss angestellt, wie die bisher mitgeteilten Versuche. Versuch 4a ist ein gleichzeitig in einem andern Gefäss angestellter Parallelversuch, der hier mitgeteilt ist, weil er von dem andern nicht unerheblich abweicht. Auffallend ist bei Nr. 4 die gute Übereinstimmung der Koeffizienten bis zur Hälfte des möglichen Reaktionsverlaufes. Bei Versuch 4a sind die Anfangs- und Endwerte der Koeffizienten viel grösser, während sich die Mittelwerte denen der Nr. 4 gut anschliessen. Die Ursache der mangelhaften Übereinstimmung ist unaufgeklärt und muss wohl in einer Verschiedenheit der Gefässe gesucht werden. Sehr deutlich tritt auch die Verzögerung durch die geringere Wasserkonzentration hervor. Die Koeffizienten sinken sehr viel stärker als die Wasserkonzentration (vergl. hierzu Gruppe 3, Tabelle 6, 7 und 8). Auch scheint die Wasserdampfkonzentration insofern einen Einfluss auszuüben, als die Koeffizienten nunmehr steigen, während sie bei allen andern Versuchen mit grösserer Wasserkonzentration fallen und erst in einigen Fällen ganz gegen Schluss der Reaktion wieder etwas ansteigen.

Eine Reihe von orientierenden Vorversuchen, die nicht mitgeteilt sind, hatte den Eindruck erweckt, als ob die vorherige Behandlung der Reaktionsgefässe auf den Gang der Reaktion einen Einfluss ausübe, im besondern, als ob die Behandlung mit Kohlensäure eine Verzögerung herbeiführe. So zeigten die allerersten Versuche in ganz neuen

Tabelle 1. (Zuerst Sauerstoff.)

Nr. 2. $T = 575°$
$a = 453{\cdot}4$ $b = 165{\cdot}4$
$2c = 14{\cdot}5$

t	x	K_1
10	39·5	43·9
20	66·4	49·1
30	85·3	53·8
50	109·5	62·8
70	123·8	71·0
110	140·1	89·1
140	146·5	100
240	156·6	143
460	162·3	—
1380	166·8	—

Nr. 3. $T = 575°$
$a = 258{\cdot}7$ $b = 248{\cdot}3$
$2c = 15{\cdot}4$

t	x	K_1
10	44·2	37·0
20	72·7	38·5
30	91·6	38·6
50	118·2	40·2
70	135·4	41·2
110	158·1	44·2
140	169·2	46·4
250	193·7	55·3
450	212·6	68·5
2850	246·1	—

Tabelle 2. (Zuerst Kohlenoxyd.)

Nr. 5. $T = 574°$
$a = 133{\cdot}2$ $b = 259{\cdot}3$
$2c = 13{\cdot}1$

5	19·4	53·1
10	32·0	47·0
30	67·1	48·5
55	91·1	52·1
90	111·1	60·8
140	125·1	75·8
1320	134·5	—

Nr. 1. $T = 575°$
$a = 201{\cdot}8$ $b = 290{\cdot}5°$
$2c = 15{\cdot}8$

5	34·2	48·7
10	57·6	49·8
20	90·1	52·5
30	113·4	57·0
50	145·2	69·4
70	164·9	83·4
90	179·9	107
1400	203·6	—

Nr. 6. $T = 574°$
$a = 354{\cdot}9$ $b = 259{\cdot}3$ $2c = 17{\cdot}6$.

t	x	K_1	K_2 $r = 388{\cdot}1$	$K_2 \cdot \frac{rb}{r-b}$ $r = 388{\cdot}1$
5	35·6	—	35·0	272.10^{-6}
10	57·2	33·7	31·0	242 „
20	98·6	40·0	33·9	265 „
30	121·9	41·1	32·9	258 „
55	161·6	48·6	34·2	267 „
90	190·7	56·7	36·0	281 „
170	219·5	72·2	38·4	299 „
340	237·2	85·7	38·5	301 „
4300	257·1	—	—	—

Gefässen eine erheblich grössere Geschwindigkeit, als alle spätern. Diese Tatsache ist dei der Benutzung neuer Gefässe immer wieder beobachtet worden. Erst nach einiger Zeit werden die Versuche reproduzierbar. Dieser Zustand wird durch Behandeln mit reiner Kohlen-

Tabelle 3. (Zuerst Kohlenoxyd).

Nr. 9[1]). $T = 572°$.
Gefäss vor dem Versuch drei Tage mit Kohlensäure gefüllt, nur mässig evakuiert.
$a = 252{\cdot}7$ $b = 259{\cdot}2$ $2c = 15{\cdot}5$

t	x	K_1
5	20·1	26·4
10	35·8	26·4
20	58·3	25·4
30	75·0	25·0
55	103·0	24·5
90	127·5	24·7
140	148·2	24·8
360	187·5	26·7
580	199·0	24·7

Nr. 8. $T = 573°$.
Gefäss kurz vor Versuch evakuiert, wie gewöhnlich.
$a = 269{\cdot}4$ $b = 259{\cdot}2$ $2c = 15{\cdot}8$

t	x	K_1
5	27·1	—
10	46·3	46·1
20	73·6	41·8
30	92·7	38·2
55	123·5	34·4
90	149·5	36·6
160	176·9	39·2
320	204·4	44·8
540	219·5	49·1
1370	242·1	89·8

Nr. 7[1]). $T = 573°$.
Gefäss vor dem Versuch 16 Stunden evakuiert gewesen.
$a = 268{\cdot}1$ $b = 259{\cdot}2$ $2c = 15{\cdot}8$

5	37·7	52·8
10	60·3	49·8
20	91·0	48·9
30	111·7	48·2
55	145·0	54·0
92	172·4	62·6
170	201·4	85·7
300	222·5	137
490	235·4	—
1360	252·9	—

Nr. 10[1]). $T = 572°$.
Gefäss vor Versuch ca. 60 Stunden evakuiert (Druckabnahme).
$a = 249{\cdot}5$ $b = 259{\cdot}3$ $2c = 15{\cdot}1$

5	45·2	74·1
10	69·5	69·5
20	101·4	67·2
30	122·9	72·6
55	157·2	79·6
90	183·1	97·7
140	202·7	120
250	223·7	192
400	234·7	283
1340	250·3	—

Tabelle 3a. (Zuerst Kohlenoxyd.)

Nr. 4. $T = 574°$.
$a = 257{\cdot}2$ $b = 262{\cdot}8$ $2c = 5{\cdot}31$

20	9·5	2·82
40	18·0	2·82
65	27·2	2·79
105	39·3	2·68
295	78·2	2·59
490	103·1	2·61
1295	158·1	3·08
1875	180·3	3·55
3300	210·9	5·83
4200	224·5	8·81

Nr. 4a. $T = 574°$.
$a = 272{\cdot}1$ $b = 260{\cdot}1$ $2c = 5{\cdot}38$

30	29·1	6·28
55	40·7	5·17
95	53·4	4·03
210	76·9	3·39
360	90·8	2·98
480	109·4	2·87
1285	157·4	2·87
1865	180·5	3·46
3290	224·6	9·67
4190	244·8	34·9

[1]) Dieser Versuch ist nach der im Anhang gegebenen Näherungsformel berechnet worden.

säure schneller erreicht, als durch blosse Benutzung zur Geschwindigkeitsmessung. Es scheint also, als ob die Kohlensäure eine Veränderung der Gefässe herbeiführt. Dass diese Veränderung durch Evakuieren wenigstens zum Teil wieder aufgehoben werden kann, zeigen die Versuche der Tabelle 3. Bei Versuch 9 war das Gefäss drei Tage mit reiner Kohlensäure gefüllt gewesen und dann nur mässig (bis auf einige Millimeter) evakuiert worden. Ein Vergleich mit Versuch 1 (Tabelle 2) lässt leicht eine erhebliche Verzögerung trotz etwas grösserer Sauerstoffkonzentration erkennen. Bei Versuch 8 war das Gefäss zwar gut evakuiert, aber sogleich nach Erreichung des Vakuums in Benutzung genommen. Bei den beiden folgenden Versuchen (7 und 10) war das Gefäss längere Zeit evakuiert gewesen, nämlich 16 und 60 Stunden. Die Tabelle lässt deutlich erkennen, wie bei gleichbleibenden sonstigen Bedingungen die Geschwindigkeit von Versuch zu Versuch bis auf über das Doppelte steigt. Demgemäss zeigen natürlich auch die Koeffizienten K_1 von Reihe zu Reihe ein starkes Ansteigen. Innerhalb der einzelnen Reihen ist die Konstanz der Koeffizienten um so schlechter, je länger die Gefässe im Vakuum gestanden haben. Bei dem Versuch, bei dem eine vorherige Behandlung mit Kohlensäure stattgefunden hat[1]), zeigen die Koeffizienten eine so gute Konstanz, wie man es bei einer Gasreaktion nur wünschen kann. Die Kohlensäure scheint also die Gefässe in der Weise zu beeinflussen, dass sie den wahren Reaktionsverlauf um so deutlicher hervortreten lassen, jemehr sie mit Kohlensäure „gesättigt" sind.

Es sei noch bemerkt, dass beim letzten Versuch das Vakuum während der 60 Stunden etwas nachliess, und zwar:

während der ersten	24	Stunden	um	2·0	Millimeter,
„ „ folgenden	16	„	„	1·0	„
„ „ „	20	„	„	0·5	„

Dies Nachlassen des Vakuums scheint nicht auf Undichtigkeiten zu beruhen, da sonst nicht das allmähliche Abnehmen der Verschlechterung des Vakuums zu verstehen wäre, da doch die Differenz gegen den äussern Atmosphärendruck fast dieselbe bleibt, mag sie nun 760 oder 758 Millimeter betragen. Es scheint vielmehr, als ob aus dem Porzellan etwas in das Vakuum hineinströme. Es wäre also die Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Kohlensäure durch eine Absorption oder Adsorption dieses Gases, die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Evakuieren durch Aufhebung dieser Ad-

[1]) Tabelle 3, Versuch 9.

sorption zu erklären. Somit liegt der Gedanke nahe, diese Störung dadurch zu vermeiden oder wenigstens einzuschränken, dass man die Gefässe dauernd mit Kohlensäure in Berührung lässt und starkes Evakuieren gänzlich vermeidet. Versuche dieser Art sind in der folgenden Gruppe beschrieben.

Gruppe 2.

Versuche, bei denen von vornherein Kohlensäure vorhanden ist.

Die Versuche sind so angestellt, dass von vornherein eine gewisse Menge Kohlensäure vorhanden war. Dies wurde dadurch erzielt, dass ein Teil des Reaktionsgemisches vom vorhergehenden Versuch im Gefäss verblieb. Die Zusammensetzung desselben war durch die Daten des vorherigen Versuches bekannt und gestattete somit die Berechnung der von vornherein vorhandenen Konzentrationen der beteiligten Stoffe. Somit ergeben sich die Anfangskonzentrationen a des Sauerstoffs, $2b$ des Kohlenoxyds, $2c$ des Wassers und $2d$ der Kohlensäure als Summe des Restes vom vorhergehenden Versuch und der neu hinzugefügten Mengen. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tabelle 4 verzeichnet; alle Versuche sind so angestellt, dass zu dem Rest vom vorigen Versuch zuerst Kohlenoxyd und dann Sauerstoff hinzugefügt ist. Die Tabellen lassen deutlich mit zunehmender Kohlensäurekonzentration ein Abnehmen der Anfangsgeschwindigkeit und eine Verbesserung der Konstanz der Koeffizienten erkennen. Eine Ausnahme von ersterm macht nur Versuch 13. Der Grund liegt vielleicht in der grossen Sauerstoffkonzentration. Wie die Versuche der vorigen Gruppe ergeben haben, hat es den Anschein, als ob die Reaktionsgeschwindigkeit in geringerm Masse von der Sauerstoffkonzentration abhängig sei, als dem Ansatz der benutzten Differentialgleichung entspricht. Wenn nun die Sauerstoffkonzentration gross ist, so muss das natürlich zur Folge haben, dass der Koeffizient klein ausfällt. Im übrigen zeigen die Versuche dieser Gruppe, wie es erwartet war, eine erheblich bessere Konstanz in jeder Reihe, als die meisten früher mitgeteilten, wenn auch eine so gute Übereinstimmung wie bei Versuch 9 nicht wieder erhalten wurde. Bei den Versuchen 11 und 14 mit viel Kohlensäure ist die Konstanz bis zur Hälfte der möglichen Umsetzung als befriedigend zu bezeichnen.

Immerhin erschien es nicht aussichtsvoll, auf dem bisher benutzten Wege fortzufahren, um eine völlige Aufklärung des Vorganges zu erlangen; denn wenn auch manche Versuche eine gute Konstanz der Koeffizienten zeigen, andere bei wechselnder Konzentration eine be-

Tabelle 4. (Zuerst Kohlenoxyd).

Nr. 13. $T = 570°$. $a = 367{\cdot}8$ $b = 211{\cdot}1$ $2c = 17{\cdot}1$ $2d = 40{\cdot}6$			Nr. 12. $T = 570°$. $a = 151{\cdot}3$ $b = 295{\cdot}1$ $2c = 17{\cdot}8$ $2d = 96{\cdot}4$		
t	x	K_1	t	x	K_1
5	12·8	14·5	5	—	—
10	24·8	17·8	10	29·4	27·7
20	43·6	18·0	20	49·5	27·9
30	58·8	18·3	30	65·7	28·8
55	87·3	19·3	55	92·5	30·6
80	105·8	19·8	90	114·8	33·4
230	154·9	22·5	120	127·7	37·8
290	164·2	23·9	180	143·7	50·1
400	174·5	24·7	300	151·0	—
4560	210·3	—	1500	153·3	—

Nr. 11. $T = 572°$. $a = 248{\cdot}9$ $b = 265{\cdot}6$ $2c = 14{\cdot}8$ $2d = 121{\cdot}0$			Nr. 14. $T = 569°$. $a = 156{\cdot}7$ $b = 131{\cdot}0$ $2c = 17{\cdot}1$ $2d = 462{\cdot}7$		
5	—	—	5	2·6	—
10	30·2	24·5	10	4·7	—
20	50·5	20·1	20	7·6	—
30	66·6	23·7	30	9·8	12·6
55	95·3	19·7	60	16·7	12·5
90	122·3	20·9	120	26·7	11·4
110	132·2	22·1	220	39·5	11·1
140	144·8	22·2	380	55·1	12·0
200	161·6	22·6	450	65·8	12·5
575	226·1	—	1770	104·4	23·4
			2910	116·6	40·5

friedigende Übereinstimmung der Anfangswerte der Koeffizienten aufweisen, so kann doch auf einen Reaktionsverlauf nach der dritten Ordnung aus den bisherigen Versuchen wegen der vielen Abweichungen mit einiger Sicherheit nicht geschlossen werden. Bei den besprochenen Versuchen sind stets alle den Verlauf bestimmenden Faktoren, wie Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasser und Kohlensäure gleichzeitig von Versuch zu Versuch geändert worden. Bei den folgenden Versuchen sind stets drei der Faktoren innerhalb einer Serie von Versuchen konstant gehalten, um so den Einfluss des letzten für sich allein konstatieren zu können.

Es sei darauf hingewiesen, dass die bisher mitgeteilten Versuche alle in demselben Reaktionsgefäss ausgeführt sind. Bei allen diesen Versuchen sind gleichzeitg Parallelversuche mit einem zweiten Gefäss unter gleichen Bedingungen ausgeführt worden. Von einer Wiedergabe

derselben ist mit Ausnahme von Nr. 4a Tabelle 3a Abstand genommen worden, weil sie nichts Neues zeigen und sich in ihrem ganzen Charakter den vorigen anschliessen.

Nach Abschluss der bisherigen Versuche mussten die Gefässe wegen einer Ferienunterbrechung aus dem Ofen genommen werden, wobei sie zerbrachen. Es wurden daher nach den Ferien neue Gefässe benutzt, von denen aber eins beim ersten Versuch zerbrach. Daher sind alle folgenden Versuche nur mit einem Gefäss und somit ohne Parallelversuche angestellt. Das zerbrochene Rohr wurde nicht durch ein neues ersetzt, wegen der damit verbundenen Schwierigkeiten und des grossen Zeitverlustes. Auf die Gewinnung der Parallelversuche konnte wegen der verschiedenen Grösse der Reaktionsgeschwindigkeit, die einen direkten Vergleich doch unmöglich machte, verzichtet werden.

Gruppe 3.

Zu einem feuchten Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäure wird trockener Sauerstoff gegeben.

Bei den Versuchen dieser Gruppe ist die Anfangskonzentration von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser konstant gehalten. Dies wurde dadurch erreicht, dass ein Gemisch der Gase Kohlenoxyd und Kohlensäure in dem auf Seite 399 und 400 beschriebenen Doppelgasometer über Wasser aufbewahrt und von diesem Gemisch stets am Abend vor Beginn des Versuches die gleiche Menge in das evakuierte Gefäss gebracht wurde. In manchen Fällen zeigte sich alsdann am nächsten Morgen eine geringe Druckabnahme, welche in den Tabellen unter der Bezeichnung δ den Versuchen beigefügt ist; wo δ das negative Vorzeichen hat, bedeutet dies, dass eine Druckzunahme stattgefunden hat. Zu dem am Abend eingebrachten Gemisch wurden dann am folgenden Tage wechselnde Mengen Sauerstoff gebracht, um so den Einfluss desselben aus der Anfangsgeschwindigkeit zu erkennen.

Um den Sauerstoff wasserfrei zu haben, wurde derselbe in einem Gasometer über Glycerin aufbewahrt. Es wurden Versuche bei drei verschiedenen Wasserdampfkonzentrationen angestellt, deren Ergebnisse in den Tabellen 5, 6, 7 und 8 verzeichnet sind. Tabelle 5 gestattet zunächst einen Einblick in die Reproduzierbarkeit der Versuche. Die Übereinstimmung muss, abgesehen von Versuch 18, der eine geringe Abweichung aufweist, als eine durchaus befriedigende bezeichnet werden. Die Schwierigkeit besteht natürlich immer darin, dem zuletzt zugefügten Gase (dies ist in diesem Falle Sauerstoff) die gewünschte Konzentration

Tabelle 5. (Zuerst Kohlenoxyd.)

Nr. 18 $T = 575°$			Nr. 19 $T = 575°$ $\delta = 1{\cdot}2$		
$a = 316{\cdot}7$	$b = 130{\cdot}2$		$a = 329{\cdot}4$	$b = 130{\cdot}3$	
$2c = 9{\cdot}83$	$2d = 227{\cdot}7$		$2c = 9{\cdot}85$	$2d = 227{\cdot}5$	
t	x	K_1	t	x	K_1
5	21·3	98·3	5	29·8	146
10	29·9	76·3	10	39·6	109
30	48·3	52·4	20	50·2	80·2
50	58·5	44·7	30	56·9	67·3
80	69·7	41·7	50	65·6	54·1
120	80·4	40·3	80	76·8	49·5
200	95·4	43·6	120	87·9	49·5
220	97·0	42·6			
360	115·1	—			
500	121·0	—			

Nr. 20 $T = 574°$ $\delta = 1{\cdot}8$			Nr. 24 $T = 575°$		
$a = 326{\cdot}0$	$b = 130{\cdot}3$		$a = 302{\cdot}3$	$b = 127{\cdot}0$	
$2c = 9{\cdot}85$	$2d = 227{\cdot}5$		$2c = 9{\cdot}84$	$2d = 232{\cdot}4$	
5	30·6	153	5	31·6	183
10	39·8	111	10	41·0	135
20	49·9	80·4	20	50·6	96·1
31	56·5	65·0	30	57·2	79·5
50	66·2	55·8	50	67·0	67·7
80	74·8	46·7	80	76·6	59·6
120	83·4	43·7	120	85·8	56·7
170	91·7	36·6	180	95·8	58·3
230	98·5	40·9	250	103·6	56·7
360	107·3	41·2	350	109·9	66·8
			480	116·6	—
			7620	127·9	—

zu geben, da einerseits die Reaktion während des Einströmens schon im Gange ist, anderseits ziemlich schnell verfahren werden muss, um schon nach einer Minute die erste Ablesung machen zu können, wie es auf Seite 401 beschrieben wurde. Daraus erklärt sich die ungenaue Übereinstimmung zwischen den Anfangskonzentrationen des Sauerstoffs. Auch die Versuche 28 und 29 der Tabelle 8 geben ein Bild der Reproduzierbarkeit, das in diesem Falle allerdings weniger günstig ausfällt. Immerhin stimmen auch hier die Anfangsgeschwindigkeit bis auf circa 7%, die Anfangswerte der Koeffizienten bis auf ca. 10% überein.

Tabelle 6 enthält dann vier Versuche mit sehr verschiedenen An-

Tabelle 6. (Zuerst Kohlenoxyd.)

Nr. 22 $T = 575°$

$a = 83{\cdot}3$ $b = 130{\cdot}3$

$2c = 9{\cdot}85$ $2d = 228{\cdot}8$

t	x	K_1
5	30·7	723
10	38·5	505
20	46·9	405
30	51·5	339
50	57·8	281
80	62·9	233
120	69·9	(243)

Nr. 21 $T = 574°$

$\delta = 0{\cdot}1$

$a = 165{\cdot}6$ $b = 130{\cdot}4$

$2c = 9{\cdot}85$ $2d = 227{\cdot}9$

t	x	K_1
5	27·1	266
10	35·2	194
20	44·1	142
30	48·3	110
52	55·7	84·1
80	58·5	60·7
120	63·9	49·5
180	68·8	39·7
320	79·4	33·9

Nr. 20 $T = 574°$

$a = 326{\cdot}0$ $b = 130{\cdot}3$

$2c = 9{\cdot}85$ $2d = 227{\cdot}5$

5	30·6	153
10	39·8	111
20	49·9	80·4
31	56·5	65·0
50	66·2	55·8
80	74·8	46·7
120	83·4	43·7
170	91·7	36·6
230	98·5	40·9
360	107·3	41·2

Nr. 23 $T = 574°$

$\delta = 0{\cdot}5$

$a = 458{\cdot}0$ $b = 130{\cdot}3$

$2c = 9{\cdot}84$ $2d = 229{\cdot}1$

5	30·6	107
10	40·8	80·1
20	52·3	60·3
33	61·0	48·7
50	69·8	42·8
80	80·1	37·9
120	90·8	37·3
190	103·9	42·0
300	116·3	58·8
480	127·9	—

Tabelle 7. (Zuerst Kohlenoxyd.)

Nr. 25 $T = 575°$[1])

$a = 303{\cdot}3$ $b = 130{\cdot}5$ $2c = 7{\cdot}48$ $2d = 226{\cdot}0$

t	x	K_1
5	20·1	95·5
10	29·0	77·8
20	40·7	62·1
30	49·7	57·4
50	60·1	49·2
80	73·9	49·1
122	87·5	52·9
170	98·0	59·0
310	115·1	88·9
350	119·4	117

[1]) Es sei bemerkt, dass die Temperatur infolge Versagens der Regulierung am Schluss des Versuches auf 569° gefallen war.

Tabelle 8. (Zuerst Kohlenoxyd.)

Nr. 26 $T = 575°$ $\delta = 0{\cdot}2$ $a = 303{\cdot}0$ $b = 132{\cdot}0$ $2c = 4{\cdot}86$ $2d = 219{\cdot}3$

t	x	K_1
5	22·7	108
10	30·6	79·5
20	39·0	56·6
30	44·4	46·2
50	52·4	36·4
80	60·5	30·2
130	70·6	20·5
200	81·9	24·3
310	94·9	26·7
430	107·4	36·7

Nr. 27 $T = 575°$ $\delta = 0{\cdot}4$ $a = 164{\cdot}9$ $b = 132{\cdot}9$ $2c = 4{\cdot}87$ $2d = 219{\cdot}0$

t	x	K_1
5	23·0	206
10	29·8	147
20	37·2	102
30	41·6	81·3
50	46·9	60·0
80	51·9	45·3
130	57·9	34·9
230	67·1	25·3
350	76·4	25·9

Nr. 28 $T = 575°$ $\delta = 0{\cdot}6$ $a = 93{\cdot}3$ $b = 133{\cdot}1$ $2c = 4{\cdot}84$ $2d = 217{\cdot}5$

t	x	K_1
5	25·4	447
10	32·8	330
20	40·2	235
30	44·8	194
50	50·9	154
80	55·7	119
120	60·5	100
180	65·0	83·2
280	70·3	71·5

Nr. 29 $T = 575°$ $\delta = 0{\cdot}2$ $a = 93{\cdot}6$ $b = 133{\cdot}6$ $2c = 4{\cdot}84$ $2d = 215{\cdot}6$

t	x	K_1
5	23·7	402
10	30·2	287
20	36·8	198
30	39·3	149
60	46·7	104
90	50·6	85·4
140	55·4	66·3
250	61·7	50·0
435	70·2	44·5

Nr. 30 $T = 575°$ $a = 45{\cdot}9$ $b = 134{\cdot}2$ $2c = 4{\cdot}84$ $2d = 214{\cdot}8$

t	x	K_1
5	19·1	706
10	25·6	576
20	32·1	462
30	35·8	412
50	39·4	342
80	41·6	273
200	43·2	137
500	45·1	(84·8)

fangskonzentrationen des Sauerstoffs und ergibt das sehr überraschende Resultat, dass die Anfangsgeschwindigkeit trotzdem so gut wie konstant ist. Dem entspricht natürlich das schon häufiger beobachtete starke

Ansteigen des Anfangswertes der Koeffizienten von Versuch zu Versuch mit abnehmender Sauerstoffkonzentration. Zu beachten ist auch, dass die Koeffizienten mit fortschreitender Reaktion um so stärker fallen, je grösser sie von vornherein sind. Sie scheinen sich sogar einer bestimmten Grenze (etwa 40) zu nähern, mit Ausnahme des ersten Versuches, bei dem die Reaktionen, wie es scheint, zu schnell zu Ende ist, um diesen Wert zu erreichen. Auffallend ist auch, dass die Koeffizienten in vielen Fällen gegen Ende wieder ein wenig ansteigen.

Im wesentlichen das gleiche Bild liefert Tabelle 8 mit etwa der halben Wasserdampfkonzentration. Auch hier gewinnt es den Anschein, als ob die Koeffizienten nach einer bestimmten Grenze, wenn auch weniger ausgesprochen als in Tabelle 6, hinstreben.

Ein Vergleich der Tabellen 6, 7 und 8 liefert einen Einblick in den Einfluss der Wasserdampfkonzentration. Eine Abnahme derselben führt eine Abnahme der Geschwindigkeit herbei; allerdings waltet auch hier durchaus nicht Proportionalität, sondern die Abnahme der Geschwindigkeit ist viel geringer, als die des Wasserdampfes. Unaufgeklärt muss es auch bleiben, warum die Geschwindigkeit der Tabelle 7 nicht zwischen denen der Tabellen 6 und 8 liegt. Es fehlt leider an weiterm Material, um zu konstatieren, ob hier eine Zufälligkeit, wie es scheint, vorliegt.

Es sei auch darauf hingewiesen, dass bei diesen Versuchen ein sehr viel geringerer Einfluss der Wasserkonzentration gefunden wurde, als bei den Versuchen der Gruppe 1. Es ist mir leider nicht möglich, einen Grund dafür anzugeben, da es mir an weitern Versuchen über diesen Gegenstand fehlt.

Gruppe 4.

Zu einem feuchten Gemisch von Kohlensäure und Sauerstoff wird trockenes Kohlenoxyd gegeben.

Wie die Versuche der vorigen Gruppe der Untersuchung des Einflusses der Sauerstoffkonzentration gewidmet waren, so folgt in dieser Gruppe eine Untersuchung des Einflusses der Kohlenoxydkonzentration in genau analoger Weise. Dementsprechend wurde in dem einen Gasometer ein Gemisch von Kohlensäure und Sauerstoff über Wasser aufbewahrt. Von diesem Gemisch wurde am Abend vorher in das Reaktionsgefäss gebracht. Im andern Gasometer wurde über Glycerin Kohlenoxyd aufbewahrt und hiervon bei Beginn der Reaktion hinzugefügt. Es wurden bei dieser Gruppe auch einige Versuche darüber angestellt, ob die Länge der Zeit, die das zuerst eingebrachte Gasgemisch vor Beginn der Reaktion im Reaktionsgefäss verweilt, einen Einfluss

Tabelle 9. (Zuerst Sauerstoff.)

Nr. 32 $T = 576°$ Zeit: ca. 15 Stdn.
$a = 167{\cdot}9$ $b = 73{\cdot}3$
$2c = 9{\cdot}84$ $2d = 221{\cdot}5$

t	x	K_1	K_2	K_3
			$r = 79{\cdot}5$	$r = 25$
5	3·6	85·2	83	79
10	7·7	97·8	93	86
20	15·6	116	103	88
30	22·6	131	110	89
50	33·0	152	113	89
80	43·1	175	112	86
120	51·4	204	109	88
170	57·4	233	105	90
240	61·1	239	93	85
360	64·8	254	81	84
540	67·8	—	—	—

Nr. 31 $T = 574°$ Zeit: ca. 15 Stdn.
$a = 169{\cdot}8$ $b = 140{\cdot}8$
$2c = 9{\cdot}86$ $2d = 220{\cdot}7$

t	x	K_1
5	7·3	46·8
10	15·1	52·7
20	28·9	62·4
30	41·2	67·5
50	59·2	77·1
80	78·4	95·4
120	94·9	122
221	114·2	169
330	122·9	230
400	126·2	

Nr. 33 $T = 574°$ $a = 167{\cdot}0$ $b = 271{\cdot}3$ Zeit: 15 Stdn. $2c = 9{\cdot}84$ $\delta = 2{\cdot}0$ $2d = 222{\cdot}7$

t	x	K_1		K_2
5	12·4	22·0	$r = 572$	21·7
10	22·6	21·6		21·2
20	39·1	21·3		20·5
30	53·7	22·2		21·0
50	75·4	23·3		21·5
80	96·3	24·1		21·5
120	116·5	26·5		22·8
160	126·9	26·3		22·2
220	138·9	27·7		22·6
290	147·2	28·3		22·7
440	157·8	—		—

auf die Geschwindigkeit ausübt, was ja immerhin denkbar ist, wenn es sich bei dem Vorgang um die Ausbildung von Gasbeladungen an der Porzellanoberfläche handelt. Demgemäss ist allen Versuchen eine Angabe über Dauer der vorherigen Einwirkung des Gemisches von Sauerstoff, Kohlensäure und Wasser auf die Porzellanwände beigefügt. Die Angaben sind hier in Stunden und Minuten.

Ein Vergleich dieser Gruppe mit den entsprechenden Versuchen der vorhergehenden Gruppe zeigt, dass bei gleichen äussern Bedingungen die Reaktion erheblich langsamer geht, wenn ich zu feuchtem Sauerstoff trockenes Kohlenoxyd bringe, als wenn ich zu feuchtem

Tabelle 10. (Zuerst Sauerstoff.)

Nr. 34	$T = 574°$	Zeit: 13 Min.		
$a = 165{\cdot}0$	$b = 79{\cdot}1$	$2c = 14{\cdot}85$		$2d = 227{\cdot}2$
t	x	K_1		K_2
5	4·8	105	$r = 85{\cdot}4$	102
10	9·0	106		100
20	16·1	110		99
30	22·6	116		99
50	32·9	130		100
80	44·2	154		102
120	53·5	179		102
200	63·8	239		100
290	69·6	312		100
500	74·9	484		102

Nr. 38	$T = 574°$	Zeit: 19 Stdn. 10 Min.		$\delta = 2{\cdot}5$
$a = 159{\cdot}2$	$b = 82{\cdot}8$	$2c = 14{\cdot}86$		$2d = 230{\cdot}3$
5	4·7	93·2	$r = 130{\cdot}3$	90·9
10	8·8	92·6		89·8
20	14·5	84·0		79·8
30	19·4	83·0		76·2
50	28·0	87·2		75·4
80	36·6	87·5		72·4
120	46·0	97·6		74·9
190	56·2	113		78·1
300	63·7	121		76·1

Kohlenoxyd trockenen Sauerstoff gebe. Während bei der vorigen Gruppe die Druckänderung innerhalb der ersten fünf Minuten je nach den Bedingungen 20—30 mm beträgt, sinkt sie hier etwa auf den dritten Teil herab.

Die Versuche sind bei zwei verschiedenen Wasserdampfkonzentrationen ausgeführt, und zwar die der Tabelle 9 bei einem Wasserdampfdruck von 0·85 mm, die der Tabelle 10 und 11, sowie 12, bei einem solchen von 14·84 mm. Die Versuche der Tabelle 9 sind so angestellt, dass das feuchte Kohlenoxydkohlensäuregemisch in allen Fällen gleich lange vor Beginn der Reaktion im Reaktionsgefäss gewesen ist (etwa 15 Stunden).

Bei den drei Tabellen 10, 11 und 12 ist die Wasserkonzentration konstant gehalten; desgleichen die Kohlenoxydkonzentration innerhalb der Versuche einer jeden der drei Tabellen. Dagegen ist innerhalb einer jeden dieser Tabellen die Zeit, welche das feuchte Kohlenoxyd-Kohlensäuregemisch im Reaktionsgefäss vor Beginn der Reaktion verweilt hat, variiert worden. Hierbei wurde der Zweck verfolgt, aus der

Tabelle 11. (Zuerst Sauerstoff.)

Nr. 39	$T = 574°$	Zeit: 13 Min.	$\delta = 0$	
$a = 158{\cdot}0$	$b = 140{\cdot}7$	$2c = 14{\cdot}84$		$2d = 231{\cdot}5$
t	x	K_1		K_2
5	6·6	45·3	$r = 113{\cdot}7$	43·9
10	11·3	40·8		38·7
20	22·4	46·2		41·2
30	33·6	53·5		44·5
50	52·1	66·2		47·8
80	73·2	88·7		50·5
120	90·3	115		49·0
170	103·0	146		43·8

Nr. 40	$T = 573°$	Zeit: 2 Stdn. 20 Min.	$\delta = 0{\cdot}4$	
$a = 156{\cdot}8$	$b = 144{\cdot}2$	$2c = 14{\cdot}84$		$2d = 231{\cdot}9$
5	5·1	34·3	$r = 164{\cdot}6$	32·5
10	10·4	36·4		34·5
20	19·2	36·8		34·1
30	27·4	38·6		34·8
50	40·3	41·1		34·5
80	55·0	43·5		34·3
140	74·2	49·0		34·3
200	84·9	51·7		32·5

Nr. 41	$T = 573°$	Zeit: 4 Stdn. 10 Min.	$\delta = 0{\cdot}7$	
$a = 155{\cdot}5$	$b = 142{\cdot}9$	$2c = 14{\cdot}83$		$2d = 232{\cdot}6$
5	6·9	46·7	$r = 183$	45·9
10	12·1	43·4		41·9
20	22·5	45·6		42·6
30	32·1	49·2		44·3
50	44·8	49·5		42·3
80	59·9	53·0		42·3
120	73·4	59·4		43·1
180	86·8	64·0		42·6
1040	135·4	—		—

Nr. 42	$T = 572°$	Zeit: 7 Stdn. 10 Min.	$\delta = 2{\cdot}4$	
$a = 154{\cdot}2$	$b = 142{\cdot}6$	$2c = 14{\cdot}83$		$2d = 233{\cdot}3$
			$r = 277{\cdot}7$	
5	5·3	35·5		35·3
10	9·5	33·3		32·8
20	17·6	34·0		32·9
30	24·4	34·2		32·6
50	36·7	36·4		33·7
80	49·3	37·8		33·5
120	62·2	37·4		32·9

Nr. 44	$T = 573°$	Zeit: 14 Stdn. 35 Min.	$\delta =$ 4·0
$a = 149·9$	$b = 144·1$	$2c = 14·84$	$2d = 236·4$
t	x	K_1	K_2
5	5·9	40·1 $r = 143·2$	39·6
10	11·0	40·2	38·2
20	19·9	40·3	36·9
30	27·4	40·4	36·0
50	40·5	43·0	35·8
90	59·4	48·0	35·5
120	69·8	52·2	35·5
180	84·7	60·9	36·4
320	105·2	88·2	35·7
550	121·1	141	39
1780	140·7	[1190]	[57]
4670	145·1	—	—

Nr. 37	$T = 573°$	Zeit: 15 Stdn. 40 Min.	$\delta = 2·6$
$a = 160·7$	$b = 143·5$	$2c = 14·83$	$2d = 229·3$
5	8·9	59·0 $r = 134·2$	57·0
10	17·4	63·5	59·1
20	31·2	67·6	58·8
30	43·6	75·0	60·7
50	63·5	91·9	64·3
80	81·9	111	64·4
150	104·9	159	65·0
280	122·5	258	57·2

Nr. 43	$T = 572°$	Zeit: 91 Stdn. 30 Min.	$\delta = 4·1$
$a = 151·2$	$b = 142·0$	$2c = 14·85$	$2d = 235·7$
5	6·0	41·8 $r = 249·2$	41·2
10	10·5	38·9	37·9
20	19·7	40·4	38·6
30	26·6	39·7	37·3
50	38·7	40·8	37·2
80	53·0	46·1	39·2
120	66·1	44·8	36·4
200	81·1	50·0	38·9

Dauer der Einwirkung einen Schluss auf die Ausbildung der Gasbeladungen an der Gefässoberfläche zu gewinnen. Dass es sich bei der scheinbar regellosen Beeinflussung der Versuche tatsächlich um die Ausbildung solcher Gasbeladungen handelt, gewinnt immer mehr an Wahrscheinlichkeit, und es scheint somit als durchaus notwendig zum Verständnis der Reaktion, diesen Punkt etwas genauer zu verfolgen. Ein Studium der mitgeteilten Tabellen lässt jedoch sofort erkennen, mit wie grossen Schwierigkeiten hier zu kämpfen ist. Trotzdem alle Versuche mit derselben Gasometerfüllung ohne irgend eine Abänderung an

Tabelle 12. (Zuerst Sauerstoff.)

Nr. 36	$T = 573°$	Zeit: 13 Min.	$\delta = 0$
$a = 162{\cdot}3$	$b = 200{\cdot}0$	$2c = 14{\cdot}87$	$2d = 229{\cdot}0$
t	x	K_1	K_2
			$r = 123{\cdot}9$
5	9·8	32·2	32·1
10	18·0	32·4	29·8
20	34·1	36·3	30·3
30	47·9	39·0	30·3
50	73·0	49·1	31·3
80	97·3	61·7	28·7
130	122·3	95·5	32·1
Nr. 35	$T = 574°$	Zeit: 22 Stdn. 20 Min.	$\delta =$ etwa 3
$a = 163{\cdot}0$	$b = 203{\cdot}7$	$2c = 14{\cdot}85$	$2d = 228{\cdot}0$
			$r = 161{\cdot}2$
5	16·8	55·5	54·0
10	30·1	59·2	52·2
20	53·4	66·6	56·7
30	70·4	72·3	52·9
50	95·4	87·2	52·7
80	120·7	121·3	53·9
130	143·8	202·0	54·0

den äussern Versuchsbedingungen angestellt sind, ist es mir nicht gelungen, irgend eine Gesetzmässigkeit zwischen der Dauer der Einwirkung des Gasgemisches auf die Gefässwand und der spätern Reaktionsgeschwindigkeit aufzufinden. Die Versuche der Tabelle 11 variieren die Dauer dieser Einwirkung von 13 Minuten auf 91½ Stunden.

Es lässt sich zwar erkennen, dass die Ausbildung einer Gasbeladung mit der Zeit zunimmt, wenigstens wenn man dieselbe durch die Abnahme δ des Gasdruckes messen kann. Dieselbe erreicht einen Maximalwert von 4·1 mm, ist also unverkennbar[1]). Es ist jedoch weder möglich, aus der Dauer der Einwirkung auf die Gefässwand noch auch aus der Grösse der Druckabnahme einen Schluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu ziehen. Es muss entweder die Reaktionsgeschwindigkeit noch durch andere unbekannte Einflüsse geregelt sein, oder der Zusammenhang ist ein so komplizierter, dass er nicht zu erkennen ist.

Als bemerkenswert möchte ich die Versuche Tabelle 9 Nr. 33 und

[1]) Einen Anspruch auf grosse Genauigkeit können die Werte von δ nicht machen, sie ergeben sich als Differenz zweier fast gleicher Zahlen und bedürfen noch einiger Korrekturen, welche ihren absoluten Wert zuweilen weit übertreffen. Besonders kommt hier die Barometerkorrektur in Betracht, die ja oft bis 5 und mehr Millimeter beträgt.

Tabelle 11 Nr. 42 hervorheben, da bei ihnen der Geschwindigkeitskoeffizient K_1 tatsächlich innerhalb der Fehlergrenzen konstant ist, diese Versuche also wirklich nach der dritten Ordnung gehen, wie es früher bereits bei dem Versuch 9 der Tabelle 3 konstatiert wurde. Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass der Vorgang nur bis etwa zur Hälfte des möglichen Reaktionsverlaufes verfolgt wurde, und daher spätere grobe Abweichungen nicht ausgeschlossen sind.

Was nun den Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Kohlenoxydkonzentration betrifft, dessen Studium diese Gruppe ja besonders gewidmet sein sollte, so ist zunächst die Tabelle 9 zu betrachten. Hier lassen die Versuche mit zunehmender Kohlenoxydkonzentration deutlich eine Zunahme der Anfangsgeschwindigkeit erkennen, welche in erster Annäherung nicht, wie man erwarten sollte, der zweiten sondern der ersten Potenz derselben proportional ist.

Bei dem Studium der drei Tabellen 10, 11 und 12 ist zu betonen, dass es fraglich erscheint, in welcher Weise die Versuche der drei Tabellen verglichen werden müssen. Da trotz gleicher Konzentration der sämtlichen reagierenden Stoffe die Anfangsgeschwindigkeit innerhalb der Versuche der einzelnen Tabelle derartige Schwankungen zeigen, dass der grösste Wert derselben fast den doppelten Wert des kleinsten ausmacht, so ist ein unmittelbarer Vergleich überhaupt nicht möglich. Nimmt man aus jeder Gruppe das Mittel, so hat man bei einem Verhältnis der Kohlenoxydkonzentrationen von 81·0 : 142·9 : 201·8 ein Geschwindigkeitsverhältnis von 4·8 : 6·4 : 13·3, also mit allererster Annäherung direkte Proportionalität, wie bei den entsprechenden Versuchen der Tabelle 9. Nimmt man die Versuche mit gleicher Einwirkungsdauer des Gasgemisches auf die Gefässwände, so hat man bei:

13 Minuten:			
Kohlenoxyd	79·1	140·7	200
Geschwindigkeit	4·8	6·6	9·8
bei 19, 15 und 22 Stunden:			
Kohlenoxyd	82·8	144·8	203·7
Geschwindigkeit	4·7	7·4[1])	16·8

Auch aus diesen Zahlen ist nicht mehr zu ersehen, als dass die Reaktionsgeschwindigkeit in roher Annäherung der ersten Potenz der Kohlenoxydkonzentration proportional ist.

Endlich gestattet der Vergleich der Tabelle 9 mit den Tabellen 10, 11 und 12 einen Einblick in den Einfluss der Wasserkonzentration:

Bei Wasserdampfkonzentration 9·85 ist:

[1]) Es ist hier das Mittel aus den Parallelversuchen Nr. 44 und 37 genommen.

für Kohlenoxyd	73·3	140·8	721·3
die Geschwindigkeit	3·6	7·3	12·4

Bei Wasserdampfkonzentration 14·84 ist:

für Kohlenoxyd	81·0	142·9	271·3[1])
die Geschwindigkeit	4·8	6·8	17·9[1])

Die Zahlen zeigen, wie zu erwarten, eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmender Wasserdampfkonzentration. Das mittlere Wertepaar bildet freilich wieder eine unaufgeklärte Ausnahme.

Wie man sieht, ist es infolge der scheinbar sehr komplizierten Absorptionsverhältnisse an den Gefässwandungen auch auf dem bisher eingeschlagenen Wege nicht möglich, einen klaren Einblick in die die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Verhältnisse zu gewinnen. Bei den folgenden Untersuchungen ist daher der Versuch gemacht worden, dadurch, dass man nur eins der beteiligten Gase längere Zeit auf die Gefässoberfläche einwirken liess, die Beeinflussung der Gefässoberfläche durch dieses allein zu erkennen:

Gruppe 5.

Zu trockener Kohlensäure wird feuchtes Kohlenoxydknallgas gegeben.

Tabelle 13.

Nr. 45. $T = 573°$ Zeit: 22 Stdn. 10 Min.

$a = 161·4$ $b = 99·1$ $2c = 13·82$ $2d = 399·5$

t	x	K_1	K_2
5	2·6	32·7	
10	4·2	27·7	
20	7·1	24·6	
30	9·4	22·6	
50	14·2	21·9	
80	19·0	19·8	
120	25·5	19·8	
180	32·8	19·5	
270	41·5	21·3	
460	53·1	20·0	

Es wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen trockene Kohlensäure in das evakuierte Reaktionsgefäss gebracht und längere Zeit vor Beginn des Versuches in demselben belassen wurde. Hierzu brachte ich dann ein feuchtes Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff von konstanter Zusammensetzung und in konstanter Menge. Auf diese

[1]) Die Werte sind aus dem Wertepaar 201·8 und 13·3 unter Annahme direkter Proportionalität, zwischen Kohlenoxydkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit berechnet.

Tabelle 14.

Nr. 46	$T = 573°$	Zeit: 14 Stdn. 40 Min.	$\delta = -1{\cdot}5$
$a = 155{\cdot}0$	$b = 95{\cdot}2$	$2c = 13{\cdot}27$	$2d = 200{\cdot}9$
t	x	K_1	K_2
			$r = -215{\cdot}7$
5	1·9	93·3	27·8
10	3·5	91·7	27·4
20	6·8	88·4	27·1
30	9·8	85·4	27·5
50	14·8	80·4	27·3
80	21·0	74·2	27·3
120	27·5	67·7	24·7
180	34·5	60·7	27·0
240	40·2	55·0	27·4
570	58·3	36·9	30·1

Weise hoffte ich den Einfluss der Kohlensäure auf die Gefässoberfläche aus der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion zu erkennen. Die Ergebnisse der Versuche finden sich in den Tabellen 13—19. Tabelle 20 enthält einen Versuch mit geringerer Konzentration des Kohlenoxydknallgases. Wie ein Blick auf die Tabellen 13—19 sofort zeigt, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Kohlensäurekonzentration zu.

Dem Studium der zeitlichen Einwirkung der Kohlensäure ist besonders Tabelle 15 gewidmet. Während aber diese Zeit von 9 Minuten bis zu 87 Stunden variiert ist, lässt die Reaktionsgeschwindigkeit, abgesehen von Versuchsfehlern, keine Änderung erkennen. Man muss also schliessen, dass der Einfluss der Kohlensäure auf die Gefässwände nur von der Konzentration der Kohlensäure, nicht von der Dauer ihrer Einwirkung abhängig ist. Es sei darauf hingewiesen, dass der Einfluss der Konzentration der Kohlensäure auch nur bei starker Änderung derselben zu erkennen ist. Während die Konzentration bei den ersten beiden Tabellen relativ gross ist (ca. 400 und 200 Millimeter), ist sie bei allen folgenden erheblich kleiner (höchstens 66·3). Dementsprechend ist die Geschwindigkeit bei den ersten beiden Tabellen nur etwa halb so gross als bei allen andern. Ein bemerkenswertes Moment tritt erst wieder ein, wenn die Konzentration der Kohlensäure auf etwa 40 Millimeter oder weniger sinkt; hier tritt eine äusserst überraschende Erscheinung, die ich als „partielle Explosion" bezeichnen möchte, ein. Um dieselbe etwas genauer zu charakterisieren, sei es mir gestattet, das Bild eines solchen Versuches zu schildern.

Während bei normal verlaufenden Versuchen naturgemäss sofort nach dem Einströmen des Knallgases in das Reaktionsgefäss infolge der

Tabelle 15.

Nr. 55 $T = 573°$
Zeit: 9 Min.
$a = 159{\cdot}4$ $b = 97{\cdot}1$
$2c = 13{\cdot}62$ $2d = 66{\cdot}2$

t	x	K_1
5	4·4	63·1
10	7·8	58·5
20	14·3	58·5
30	18·9	56·7
55	28·8	54·9
80	35·9	54·9
120	43·7	53·1
240	57·8	52·6
450	66·0	49·7
1310	88·0	91·2

Nr. 56 $T = 573°$
Zeit: 4 Stdn. 50 Min. $\delta = 2{\cdot}5$
$a = 158{\cdot}1$ $b = 96{\cdot}3$
$2c = 13{\cdot}20$ $2d = 66{\cdot}3$

t	x	K_1
5	4·7	68·9
10	8·5	65·7
20	15·8	66·5
30	21·2	63·1
50	30·2	67·5
90	42·1	67·8
120	48·0	67·5

Nr. 54 $T = 572°$
Zeit: 15 Stdn. 20 Min. $\delta = -0{\cdot}7$
$a = 159{\cdot}4$ $b = 97{\cdot}1$
$2c = 13{\cdot}62$ $2d = 66{\cdot}1$

t	x	K_1
5	4·3	61·8
10	7·6	56·2
20	13·3	53·6
30	18·2	55·1
50	25·7	49·0
80	33·8	49·2
120	41·8	49·2
300	59·4	45·6
510	68·2	43·5
1450	86·6	68·5

Nr. 48 $T = 572°$
Zeit: 20 Stdn. 20 Min. $\delta = -1{\cdot}3$
$a = 168{\cdot}8$ $b = 103{\cdot}7$
$2c = 14{\cdot}45$ $2d = 65{\cdot}7$

t	x	K_1
5	4·6	53·8
10	9·0	55·5
20	16·1	55·5
32	23·7	57·3
50	32·7	59·2
82	43·3	59·2
130	53·2	59·2
200	62·5	58·0
1140	92·2	75·1

Nr. 53 $T = 573°$
Zeit: 87 Stdn.
$a = 159{\cdot}6$ $b = 97{\cdot}2$ $2c = 13{\cdot}63$ $2d = 66{\cdot}0$

t	x	K_1
5	4·9	62·9
10	9·3	69·9
20	17·0	72·4
30	23·2	73·2
50	32·6	73·7
80	42·0	73·2
120	50·6	73·2
210	61·9	73·7
540	78·5	82·2

Tabelle 16.

Nr. 57 $T = 573°$			Nr. 51 $T = 574°$		
Zeit: 15 Stdn. 20 Min. $\delta = -1{\cdot}9$			Zeit: 15 Stdn. 50 Min. $\delta = -1{\cdot}9$		
$a = 158{\cdot}1$ $b = 96{\cdot}3$			$a = 158{\cdot}2$ $b = 96{\cdot}4$		
$2c = 13{\cdot}52$ $2d = 49{\cdot}1$			$2c = 13{\cdot}52$ $2d = 49{\cdot}1$		
t	x	K_1	t	x	K_1
5	5·7	88·5	5	6·1	90·6
10	10·0	78·3	10	11·5	92·4
20	17·2	75·9	20	19·7	90·3
30	22·9	74·4	30	25·9	88·5
50	31·9	73·3	50	35·1	86·4
90	63·1	71·2	·	·	·
125	48·4	68·9	·	·	·
260	62·4	64·4	170	58·8	80·9
420	70·5	64·2	450	74·1	75·4

Tabelle 17.

Nr. 59 $T = 572°$ Zeit: 15 Stdn. $\delta = -0{\cdot}2$

$a = 158{\cdot}3$ $b = 96{\cdot}4$ $2c = 13{\cdot}52$ $2d = 44{\cdot}9$

t	x	K_1
5	5·2	75·7
10	9·4	72·8
20	16·4	71·0
30	22·4	71·8
50	31·3	71·3
90	41·9	66·8
120	47·1	64·5
180	53·7	52·5
450	65·2	41·3
1490	88·8	101·0

Tabelle 18.

Nr. 52 $T = 574°$			Nr. 58 $T = 573°$		
Zeit: 15 Stdn. $\delta = -0{\cdot}6$			Zeit: 16 Stdn. 20 Min. $\delta = -0{\cdot}6$		
$a = 159{\cdot}4$ $b = 97{\cdot}1$			$a = 158{\cdot}9$ $b = 93{\cdot}6$		
$2c = 13{\cdot}62$ $2d = 40{\cdot}8$			$2c = 13{\cdot}57$ $2d = 40{\cdot}8$		
t	x	K_1	t	x	
5	4·2	45·6	5	0·3	88·9 % sind
10	7·2	53·6	10	0·4	explodiert.
20	13·2	53·3	80	2·7	
30	17·7	51·5	410	8·6	
52	25·6	49·0			
80	32·6	46·5	$a' = 205{\cdot}2$ $b = 129{\cdot}2$		
120	39·6	43·8	$2c' = 17{\cdot}7$		
300	57·6	41·2			
510	66·0	38·4			
1530	86·8	66·5			

Tabelle 19.

Nr. 50		$T = 574°$	Nr. 49		$T = 572°$
Zeit: 16 Stdn. 15 Min.		$\delta = -0{\cdot}3$			
$a = 158{\cdot}4$		$b = 96{\cdot}7$	$a = 157{\cdot}3$		$b = 96{\cdot}7$
$2c = 13{\cdot}53$		$2d = 33{\cdot}6$	$2c = 13{\cdot}44$		$2d = —$
t	x		t	x	
5	0·4	94 % sind	5	0·6	93·2 % sind
.	.	explodiert.	.	.	explodiert.
.	.		.	.	
.	.		.	.	
440	4·3		290	2·7	
$a' = 209{\cdot}2$		$b' = 129{\cdot}8$	$a' = 208{\cdot}8$		$b' = 128{\cdot}5$
$2c' = 17{\cdot}7.$			$2c' = 17{\cdot}7.$		

Tabelle 20.

Nr. 47 $T = 574°$ Zeit: 15 Stdn. 40 Min. $\delta = -1{\cdot}9$
$a = 111{\cdot}5$ $b = 68{\cdot}9$ $2c = 9{\cdot}60$ $2d = 66{\cdot}0$

t	x	K_1
5	3·8	157
10	7·0	164
20	11·9	145
30	16·4	148
54	24·2	150
82	30·5	152
120	35·8	148
230	44·2	141
440	51·0	128

Druckabnahme ein Steigen des Quecksilbers im Manometer zu beobachten ist, was immer mehrere Millimeter in den ersten fünf Minuten beträgt, zeigt sich bei diesen Versuchen gerade das Gegenteil: es scheint überhaupt keine Reaktion stattzufinden, denn das Quecksilber behält seinen Stand fast unverändert bei, und erst nach mehrern Stunden ist eine Druckabnahme von wenigen Millimetern zu konstatieren. Es sind nun zwei Möglichkeiten vorhanden: entweder die Reaktion geht überhaupt nicht, oder sie ist vor der ersten Ablesung bereits im wesentlichen zu Ende. Die Analyse des Gasgemisches gibt die Entscheidung zu Gunsten der letzten Annahme; es hat im Moment des Einströmens eine fast vollständige Vereinigung der Gase stattgefunden.

Als Beispiel gebe ich die Zahlen für Versuch 58 in Tabelle 18. Hätte ausser der durch die Druckabnahme von 8·6 Millimeter beobachteten Reaktion keine Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff stattgefunden, so hätte die Analyse folgende Zusammensetzung ergeben müssen:

Kohlensäure: 15·3 %,
Kohlenoxyd: 45·0 %,
Sauerstoff: 39·7 %.

Tatsächlich lautet das Ergebnis der Analyse folgendermassen:

Kohlensäure: 75·0 %,
Kohlenoxyd: 3·0 %,
Sauerstoff: 21·3 %.

Die Tatsache ist um so auffallender, als von den äussern Erscheinungen einer Explosion nicht das Geringste wahrgenommen wird. Nicht der geringste Knall, keine Lichterscheinung, kein Durchschlagen nach dem mit Knallgas gefüllten Gasometer, keine plötzliche Steigerung des Druckes am Manometer ist zu bemerken. Sehr auffallend ist es auch, dass diese augenblickliche Vereinigung der Gase nicht bis zum Verschwinden des in geringerer Menge vorhandenen Gases, sondern nur bis zu 89—94 % geht. Dies könnte seinen Grund ja vielleicht darin haben, dass die Temperatursteigerung im Augenblick der Vereinigung so gross ist, dass das Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd, Sauerstoff und Kohlensäure bereits merklich verschoben ist, dass also ein Zerfall von Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff gleichzeitig stattfindet. Dann aber ist es wieder ganz unverständlich, warum alle äussern Zeichen einer Explosion fehlen. Als Ausweg bleibt die Annahme übrig, dass die stürmische Vereinigung an der Gefässwand vor sich geht, und dass die im Innern befindlichen Gasteile nicht schnell genug dorthin diffundieren, als dass der Vorgang ein vollständiger sein könnte. Alsdann ist in dem Auftreten dieser partiellen Explosionen eine weitere Stütze dafür zu finden, dass die Reaktion im wesentlichen an den Gefässwandungen vor sich geht und von der Beschaffenheit derselben abhängig ist.

Ich möchte noch darauf hinweisen, dass jeglicher Übergang von der allmählichen Vereinigung zu den partiellen Explosionen fehlt. Tabelle 18 enthält zwei unter äusserlich gleichen Bedingungen angestellte Parallelversuche, von denen der eine völlig normal verläuft, und auch selbst bei den Anfangswerten der Geschwindigkeit durchaus keine Steigerung erkennen lässt. Um ganz sicher zu gehen, habe ich bei diesem Versuch das Gasgemisch am Ende der Reaktion analysiert und dabei bestätigt gefunden, dass beim Beginn meiner Messung nicht mehr als die anfangs eingebrachten 40·8 Millimeter Kohlensäure vorhanden gewesen sein können.

Die bei den partiell explodierten Versuchen verzeichneten Zahlen unter a', b' und $2c'$ bezeichnen die beim Beginn der Reaktion tatsächlich vorhanden gewesenen Drucke der reagierenden Gase, wie sie sich aus der Analyse nach Schluss der Messung berechnen. Die unter a, b und $2c$ verzeichneten Zahlen haben bei diesen Versuchen natürlich keine

reale Bedeutung, da sie unter der Voraussetzung berechnet sind, dass zu der durch Extrapolation gefundenen Zeit 0 noch überhaupt keine Reaktion stattgefunden habe, eine Annahme, die bei diesen Versuchen natürlich im Widerspruch zu den Tatsachen steht.

Wie bei den Versuchen der vorigen Gruppe, so ist auch bei den Versuchen dieser Gruppe eine Änderung des Druckes des zuerst eingebrachten Gases beobachtet worden, wenn es längere Zeit in den Reaktionsgefässen verweilt hatte. Dabei ist es sehr auffallend, dass diese Änderung in allen beobachteten Fällen das negative Vorzeichen hat, dass also eine Druckzunahme stattfindet. Dieselbe kann einen doppelten Grund haben, nämlich entweder auf einem Zerfall der Kohlensäure oder auf dem Ausströmen eines am oder im Porzellan haftenden Gases beruhen. Letzterer Annahme ist wohl der Vorzug zu geben, denn ich glaube unter keinen Umständen, dass bei einer Temperatur von 573° bereits ein Zerfall der Kohlensäure angenommen werden kann.

Betrachtet man endlich die nach der dritten Ordnung berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten innerhalb eines jeden Versuches, so zeigen sie im Vergleich zu fast allen frühern Versuchen eine überraschend gute Konstanz. Als besonders auffallend in dieser Beziehung verdienen die Versuche Tabelle 15 Nr. 56 und 48, Tabelle 16 Nr. 51 und Tabelle 20 Nr. 47 genannt zu werden. Ich glaube zwar nicht, dass die Konstanz als ausreichend angesehen werden kann, um die Tatsache eines Reaktionsverlaufes nach der dritten Ordnung zu dokumentieren, da hierfür die Abweichungen doch wohl noch zu gross sind. Leider fehlt es mir hier an Versuchen mit geänderter Anfangskonzentration der reagierenden Gase. Der einzige etwa in Betracht kommende Versuch findet sich in Tabelle 20; er zeigt einen sehr viel höhern Proportionalitätsfaktor als alle andern Versuche. Ein Schluss ist daraus jedoch nicht zu ziehen, da auch die Konzentration des Wasserdampfes Änderung erfahren hat.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass die Versuche 54 und 48 der Tabelle 15 einerseits und die Versuche 57 und 51 der Tabelle 16 anderseits einen Beleg für die Reproduzierbarkeit der Versuche gestatten, und dass dieselbe hier als befriedigend bezeichnet werden kann.

Gruppe 6.

Zu einem trocknen Gemisch von Kohlensäure und Sauerstoff wird feuchtes Kohlenoxyd gegeben.

Nachdem gezeigt ist, dass die Beeinflussung der Reaktion durch Kohlensäure nur von der Konzentration derselben, nicht von der Dauer

der Einwirkung abhängig ist, ist im folgenden versucht, bei konstant gehaltener Kohlensäurekonzentration und Sauerstoffkonzentration die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von wechselnder Konzentration hinzugefügten feuchten Kohlenoxyds unter Konstanthaltung der absoluten Wasserdampfkonzentration zu erkennen. Zugleich bilden die Versuche dieser Gruppe eine Umkehr der Versuche der Gruppe 4, indem hier zu trockenem Sauerstoff feuchtes Kohlenoxyd gesetzt wird, während dort zu feuchtem Sauerstoff trockenes Kohlenoxyd gebracht wurde. Endlich hoffte ich, bei diesen Versuchen einen Einblick in den zeitlichen Einfluss der Einwirkung des Sauerstoffs auf die Gefässwände zu gewinnen.

Die Versuche in den Tabellen 21—26 sind bei zwei verschiedenen Kohlensäurekonzentrationen von 247 mm und 48 mm angestellt und lassen wieder deutlich die Verzögerung durch die Kohlensäure erkennen. Ein Vergleich der Versuche Tabelle 25 Nr. 68 und 67 einerseits und der Versuche Tabelle 21 Nr. 66 und Tabelle 22 Nr. 61 anderseits zeigt uns dies. Während ausser der Kohlensäurekonzentration alle andern Verhältnisse gleich sind, betragen die in fünf Minuten umgesetzten Mengen bei 48 mm Kohlensäure 4·9 und 10·2 mm, bei 247 mm Kohlensäure 1·1 und 2·9 mm.

Der Einfluss der Konzentration des hinzugefügten Kohlenoxyds ist aus den Versuchen Tabelle 21 Nr. 66 und 64, Tabelle 22 Nr. 61 und Tabelle 24 zu erkennen. Hier sind die Konzentrationen des Kohlenoxyds gleich 36·6, 69·3, 139·5, 237·0; die umgesetzten Mengen gleich 1·1, 3·7, 2·9, 4·6. Man sieht, dass, wie schon häufig beobachtet, die Anfangsgeschwindigkeit der Kohlenoxydkonzentration ungefähr proportional ist; bei Versuch 64 ist der Wert 3·7 allerdings viel zu gross und fällt völlig heraus; einen Grund vermag ich dafür nicht anzugeben. Auch ein Vergleich der Versuche 68 und 67 der Tabelle 25 zeigt mit wechselnder Kohlenoxydkonzentration wachsende Reaktionsgeschwindigkeit. Allerdings ist hier die Geschwindigkeit nur ungefähr der Quadratwurzel der Kohlenoxydkonzentration proportional.

Die Versuche der Tabelle 22 erläutern den Einfluss der zeitlichen Einwirkung des Sauerstoffs auf die Gefässwand. Man erkennt deutlich eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Verlängerung derselben, aber irgend welche Proportionalität ist auch hier nicht zu erkennen.

Mit zunehmender Wasserdampfkonzentration findet Beschleunigung statt, wie die Versuche Tabelle 22 Nr. 62 und Tabelle 23 einerseits und Versuch Tabelle 25 Nr. 67 und Tabelle 26 anderseits beweisen.

Tabelle 21. (Zuerst Sauerstoff.)

Nr. 66 $T = 572°$
Zeit: 16 Stdn. $\delta = 1{\cdot}9$
$a = 153{\cdot}9$ $b = 36{\cdot}6$
$2c = 12{\cdot}19$ $2d = 247{\cdot}0$

t	x	K_1
5	1·1	113
10	1·9	98
20	2·9	77
30	3·8	69
50	7·1	88
80	11·4	105
120	15·5	116
180	19·9	128

Nr. 64 $T = 573°$
Zeit: 15 Stdn. 25 Min. $\delta = 2{\cdot}2$
$a = 153{\cdot}6$ $b = 69{\cdot}3$
$2c = 10{\cdot}99$ $2d = 246{\cdot}4$

t	x	K_1
5	3·7	109
10	7·1	110
20	13·7	121
30	18·4	122
60	29·7	128
80	35·0	140
120	42·0	149
180	48·1	152
290	54·6	166

Tabelle 22. (Zuerst Sauerstoff.)

Nr. 62 $T = 572°$
Zeit: 10 Min.
$a = 153{\cdot}6$ $b = 138{\cdot}7$
$2c = 10{\cdot}59$ $2d = 246{\cdot}5$

5	2·0	13·8
10	4·0	14·0
20	8·5	15·4
32	12·4	14·9
50	18·3	15·1
80	24·8	13·9
120	31·9	13·3
230	46·3	12·5
400	65·0	14·5

Nr. 61 $T = 572°$
Zeit: 16 Stdn. 40 Min.
$a = 153{\cdot}8$ $b = 139{\cdot}5$
$2c = 10{\cdot}65$ $2d = 246{\cdot}8$

5	2·9	20·1
10	4·6	16·1
20	7·8	14·1
30	10·6	13·2
50	16·1	13·0
80	24·1	13·3
120	33·3	13·7
210	46·6	13·4
450	65·9	12·9
1400	101·3	14·5

Nr. 60 $T = 574°$
Zeit: 63 Stdn. 20 Min.
$a = 153{\cdot}6$ $b = 138{\cdot}0$ $2c = 10{\cdot}54$ $2d = 246{\cdot}3$

t	x	K_1
5	5·5	40·0
10	10·6	50·1
20	20·3	43·6
30	28·3	45·2
50	41·2	47·3
80	55·4	51·0
120	67·9	53·4
180	79·9	57·5
270	90·4	58·5
470	103·3	63·3

Tabelle 23. (Zuerst Sauerstoff.)

Nr. 65 $T = 572°$ Zeit: 10 Min.
$a = 153{\cdot}5$ $b = 122{\cdot}8$ $2c = 18{\cdot}54$ $2d = 246{\cdot}2$

t	x	K_1
5	4·0	36·4
10	7·3	34·3
20	13·5	34·3
30	18·2	27·2
50	26·2	31·7
80	33·8	28·8
130	42·1	25·5

Tabelle 24. (Zuerst Sauerstoff.)

Nr. 63 $T = 572°$ Zeit: 15 Stdn. $\delta = 1{\cdot}6$
$a = 153{\cdot}4$ $b = 237{\cdot}0$ $2c = 11{\cdot}91$ $2d = 246{\cdot}0$

5	4·6	10·3
10	6·6	8·0
20	13·0	8·3
30	19·8	8·9
50	29·9	8·8
80	41·8	8·6

Tabelle 25. (Zuerst Sauerstoff.)

Nr. 68 $T = 574°$ Zeit: 15 Stdn. 45 Min. $\delta = -0{\cdot}5$
$a = 153{\cdot}7$ $b = 33{\cdot}5$
$2c = 11{\cdot}52$ $2d = 48{\cdot}0$

t	x	K_1
5	4·9	678
10	8·8	713
20	14·7	761
30	19·5	983
53	25·0	1230
80	28·2	1510
120	30·5	[1980]
425	34·4	—

Nr. 67 $T = 572°$ Zeit: 16 Stdn. 30 Min.
$a = 153{\cdot}7$ $b = 132{\cdot}3$
$2c = 10{\cdot}10$ $2d = 48{\cdot}0$

t	x	K_1	K_2
		$r = 177{\cdot}8$	
5	10·2	85·2	83
10	18·4	84·5	80
20	32·1	89·5	80
30	43·8	97·6	84
50	61·7	116	90
80	78·2	137	95
120	89·5	150	94
230	102·8	167	93
420	112·2	181	82

Das eine Mal ist die Steigerung grösser, das andere Mal kleiner, als direkter Proportionalität entsprechen würde.

Um die Versuche der Gruppe 4 mit den hier mitgeteilten zu vergleichen, stelle ich die Versuche Tabelle 21 Nr. 64, Tabelle 22 Nr. 61, und Tabelle 24 Nr. 63 in Parallele mit einmal den Versuchen Tabelle 10 Nr. 38, Tabelle 11 Nr. 44 und 37, Tabelle 12 Nr. 35 und zweitens Tabelle 9 Nr. 32, 31 und 33.

Bei Gruppe 6 ist für $2c = 11{\cdot}2$:

Kohlenoxyd	69·3	139·5	237·0
$x =$	3·7	2·9	4·6

Tabelle 26. (Zuerst Sauerstoff.)

Nr. 69 $T = 573°$ Zeit: 15 Stdn. 30 Min. $\delta = 0{\cdot}1$
$a = 153{\cdot}9$ $b = 131{\cdot}8$ $2c = 45{\cdot}81$ $2d = 48{\cdot}2$

t	x	K_1
5	27·5	283
10	43·4	291
20	67·6	403
30	81·2	422
50	98·9	594
80	113·7	—
120	123·3	—
180	129·6	—
490	140·6 !	—

Bei Gruppe 4 ist für $2c = 14{\cdot}85$:

Kohlenoxyd	82·8	143·8	203·7
$x =$	4·7	5·9 und 8·9	16·8

Bei Gruppe 4 ist für $2c = 9{\cdot}85$:

Kohlenoxyd	73·3	140·8	271·3
$x =$	3·6	7·3	12·4

Der Vergleich zeigt, dass bei geringerer Konzentration des Kohlenoxyds die Geschwindigkeit ungefähr die gleiche ist, einerlei ob ich zu feuchtem Sauerstoff trockenes Kohlenoxyd oder zu trockenem Sauerstoff feuchtes Kohlenoxyd füge, dass die Geschwindigkeit bei grosser Konzentration des Kohlenoxyds im ersten Fall erheblich grösser ist.

Wenn man berücksichtigt, dass in Gruppe 3 zu feuchtem Kohlenoxyd trockener Sauerstoff gegeben wurde, während hier zu trockenem Sauerstoff feuchtes Kohlenoxyd gegeben wird, in beiden Fällen bei anfänglicher Gegenwart von Kohlensäure, so kann ich diese Gruppe auch als Umkehrung der Gruppe 3 auffassen.

Vergleiche ich miteinander die Versuche Tabelle 6 Nr. 21 und Tabelle 22 Nr. 61, so zeigt sich beim ersten gegenüber dem zweiten bei annähernd gleichen äussern Bedingungen fast die zehnfache(!) Geschwindigkeit.

Was die Konstanz der nach der dritten Ordnung berechneten Proportionalitätsfaktoren betrifft, so zeigt sich hier, dass dieselbe bei Gegenwart von viel Kohlensäure wieder eine erheblich bessere ist, als bei wenig Kohlensäure. Grosse Wasserdampfkonzentration (Tabelle 26) macht sich sehr zu Ungunsten der Konstanz der Koeffizienten geltend. Im allgemeinen steigen die Koeffizienten, doch sind einige, wie es scheint, zufällige Ausnahmen vorhanden.

Endlich möchte ich darauf hinweisen, dass der Versuch der Tabelle 26 viel weiter geht, als es theoretisch möglich ist, d. h. als bis

zum Verschwinden des in geringerer Menge vorhandenen Kohlenoxyds. Möglicherweise kann das seinen Grund in der Kondensation von Wasserdampf haben; ich habe eine solche jedoch nicht beobachtet und auch für gute Warmhaltung der Leitungen gesorgt. Übrigens ist diese Erscheinung nicht vereinzelt, sondern bei manchen Versuchen, die bis zu Ende verfolgt sind, zu beobachten. Der Fehler beträgt allerdings nie mehr als ein oder zwei Millimeter, während er bei diesem Versuch den Wert von fast neun Millimetern annimmt. Aus diesem Grunde habe ich auch den Geschwindigkeitskoeffizienten nur für die ersten Werte berechnet; auch ist es denkbar, dass, wenn tatsächlich eine Wasserkondensation stattgefunden hat, diese die Ursache für das starke Ansteigen der Koeffizienten ist.

Gruppe 7.

Zu reinem Sauerstoff wird feuchtes Kohlenoxyd gegeben.

Tabelle 27. (Zuerst Sauerstoff.)

Nr. 73 $T = 573°$
Zeit: 9 Min.
$a = 153{\cdot}8$ $b = 131{\cdot}8$
$2c = 10{\cdot}06$ $2d = —$

t	x	K_1
5	16·6	152
10	27·6	148
20	43·4	147
30	54·3	149
.	.	.
.	.	.
.	.	.
100	86·8	162
190	102·5	194

Nr. 72 $T = 574°$
Zeit: 15 Stdn. 20 Min. $\delta = -0{\cdot}7$
$a = 154{\cdot}0$ $b = 133$
$2c = 10{\cdot}16$ $2d = —$

t	x	K_1
5	19·6	172
10	32·6	176
20	50·4	184
30	61·7	188
50	75·7	191
80	88·1	206
120	97·7	230
300	111·5	214

Nr. 71 $T = 574°$
$a = 154{\cdot}3$ $b = 131{\cdot}2$
Zeit: 41 Stdn. $\delta = -1{\cdot}2$
$2c = 10{\cdot}01$ $2d = —$

t	x	K_1
5	22·6	225
10	38·6	242
20	59·3	306
30	72·7	307
50	87·8	343
90	103·6	446
130	109·3	461
410	122·0	568

Es ist gezeigt worden, dass der Sauerstoff bei Gegenwart von trockener Kohlensäure und längerer Einwirkung die Geschwindigkeit beschleunigt, und dass anderseits grosse Konzentration von Kohlensäure diesem entgegenwirkt. Es steht darnach zu erwarten, dass Versuche

Tabelle 28. (Zuerst Sauerstoff.)

Nr. 70 $T = 572°$ Zeit: 15 Stdn. 20 Min. $\delta = -0{\cdot}6$
$a = 153{\cdot}8$ $b = 40{\cdot}2$ $2c = 13{\cdot}96$ $2d = -$

t	x	K_1
5	11·2	1300
10	17·7	1370
20	25·7	1620
30	31·0	2140
50	36·6	—
80	39·9	—
450	43·3	—

Tabelle 29. (Zuerst Sauerstoff.)

Nr. 75 $T = 574°$ Zeit: 9 Min.
$a = 307{\cdot}0$ $b = 136{\cdot}4$ $2c = 10{\cdot}41$ $2d = -$

t	x	K_1
5	14·0	55·9
10	25·3	57·7
20	42·5	58·8
30	55·4	61·1
50	72·5	62·7
80	86·2	63·5
210	112·0	73·2

Nr. 74 $T = 572°$ Zeit: 15 Stdn. 30 Min. $\delta = 1{\cdot}6$
$a = 307{\cdot}0$ $b = 136{\cdot}3$ $2c = 10{\cdot}40$ $2d = -$

t	x	K_1
5	16·1	65·8
10	27·2	62·5
20	45·0	64·3
30	57·0	63·6
50	73·2	65·6
80	88·1	68·1
120	98·6	68·0
260	117·3	81·0

mit fehlender Kohlensäure das gleiche Bild zeigen werden, nur mit dem Unterschiede, dass die absoluten Werte der Anfangsgeschwindigkeiten viel grösser ausfallen. Die Versuche der Tabelle 28 bestätigen diese Annahme völlig; auch die Versuche der Tabelle 29 stimmen hiermit überein, immer ist die Beschleunigung durch die zeitliche Einwirkung des Sauerstoffs unverkennbar. Die Tabellen 27 und 29 sind bei zwei sehr verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen angestellt, und sie bestätigen die schon mehrfach gemachte Beobachtung der Unabhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration.

Tabelle 28 enthält einen Versuch mit geringerer Kohlenoxydkonzentration, welcher eine verhältnismässig sehr geringe Verzögerung zeigt. Vielleicht ist dies aus der etwas grössern Wasserdampfkonzentration zu erklären.

Die Versuche zeigen im allgemeinen negative Werte für δ, wovon jedoch Tabelle 29 Nr. 74 eine Ausnahme macht.

Die Konstanz der Koeffizienten ist bei Versuchen mit geringer zeitlicher Einwirkung des Sauerstoffs eine relativ befriedigende, wenn auch

ein Ansteigen in allen Fällen unverkennbar ist. Versuch 70 Tabelle 28 zeigt wieder das Zuweitgehen der Reaktion, woraus wohl das rapide Ansteigen des Koeffizienten zu erklären ist.

Gruppe 8.

Zu feuchtem Kohlenoxyd wird reiner Sauerstoff gegeben.

Tabelle 30. (Zuerst Kohlenoxyd.)

Nr. 76 $T = 572°$ $\delta = 0{\cdot}2$ Zeit: 16 Stdn. $a = 163{\cdot}4$ $b = 132{\cdot}9$ $2c = 10{\cdot}14$ $2d = —$

t	x	K_1
5	29·8	303
10	43·3	267
20	61·7	264
30	73·7	276
52	90·3	317
80	101·9	371
120	109·0	386
240	118·1	412

Nr. 77 $T = 573°$ Zeit: 9 Min. $a = 274{\cdot}8$ $b = 133{\cdot}3$ $2c = 10{\cdot}17$ $2d = —$

t	x	K_1
5	26·3	142
10	42·8	142
20	65·8	157
30	82·5	186
50	102·0	249
·	·	·
·	·	·
·	·	·
170	129·8	1069

Nr. 78 $T = 574°$ Zeit: 14 Stdn. 15 Min. $\delta = 1{\cdot}0$ $a = 525{\cdot}3$ $b = 132{\cdot}9$ $2c = 10{\cdot}14$ $2d = —$

t	x	K_1
5	37·9	119
10	56·2	113
21	83·5	137
30	96·1	144
50	113·6	204
80	123·2	285

Es wurden endlich einige Versuche angestellt, bei denen zuerst feuchtes Kohlenoxyd in die Reaktionsgefässe gebracht und hierzu trockener Sauerstoff gegeben wurde. Die Versuche sind die direkte Umkehr der Versuche der vorigen Gruppe, und aus der Analogie mit Gruppe 6 und 3, welche in ähnlicher umgekehrter Beziehung zu einander stehen, stand zu erwarten, dass die Versuche dieser Gruppe erheblich grössere Anfangsgeschwindigkeiten zeigen würden. Ein Vergleich der Versuche Tabelle 27 Nr. 72 mit Tabelle 30 Nr. 76 und Tabelle 29 Nr. 75 mit Tabelle 30 Nr. 77 bestätigt dies völlig; die Versuche der letzten Gruppe zeigen ungefähr die doppelte Anfangsgeschwindigkeit, eine Steigerung, die aber doch hinter den Erwartungen zurückbleibt, wenn man bedenkt, dass bei dem Vergleich der Gruppen 3 und 6, welche sich von diesen nur durch die anfängliche Gegenwart von Kohlensäure unterscheiden,

ein Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeiten wie 1 : 10 gefunden wurde (Seite 435).

Die Versuche dieser Gruppe unterscheiden sich von denjenigen der Gruppe 3 durch das anfängliche Fehlen der Kohlensäure. Die Steigerung der Anfangsgeschwindigkeit ist aber nur eine sehr geringe, wie ein Vergleich der Tabellen 6 und 30 zeigt.

Die hier mitgeteilten Versuche bestätigen von neuem, dass die Reaktionsgeschwindigkeit fast unabhängig ist von der Sauerstoffkonzentration. Erst bei Versuch 78, wo dieselbe auf 525·3 gestiegen ist, zeigt sich eine wesentliche Beschleunigung. Der auffallend kleine Wert der Anfangsgeschwindigkeit bei Versuch 77 hat vielleicht seinen Grund in der sehr kurzen zeitlichen Einwirkung des Kohlenoxyds auf die Gefässwand.

Die Übereinstimmung der Anfangswerte der Koeffizienten dritter Ordnung ist wegen der Unabhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration eine sehr mangelhafte; die Konstanz innerhalb jeder Reihe ist wenig befriedigend, ganz besonders schlecht bei kurzer Einwirkung des Kohlenoxyds auf die Gefässwand. Sehr auffallend ist es, dass hier die Koeffizienten nach kurzer Zeit bereits zu steigen beginnen, was bei den entsprechenden Versuchen der Gruppe 3 erst ganz am Ende der Reaktion und auch nur in einigen Fällen beobachtet wurde.

Im Gegensatz zu der Mehrzahl der Versuche der vorigen Gruppe, hat δ hier das positive Vorzeichen, es findet also bei längerer Einwirkung des feuchten Kohlenoxyds eine geringe Druckabnahme statt.

2. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse.

Es ist schwer, sich aus der Menge des mitgeteilten Materials ein Bild des Gesamtcharakters des Vorgangs zu entwerfen, und ich möchte daher, um dies zu erleichtern, eine kurze Zusammenfassung der experimentell gewonnenen Ergebnisse geben. Das sind im wesentlichen folgende:

Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion ist in hohem Masse unabhängig von der Konzentration des Sauerstoffs.

Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion ist ungefähr der ersten Potenz der Kohlenoxydkonzentration proportional zu setzen.

Die Anfangsgeschwindigkeit wächst mit zunehmender Wasserdampfkonzentration, jedoch scheinbar regellos, bald stärker, bald aber auch sehr viel weniger als direkter Proportionalität entsprechen würde.

Die Anfangsgeschwindigkeit wird erhöht durch vorheriges Eva-

kuieren der Gefässe, und zwar um so mehr, je länger die Gefässe im Vakuum gestanden haben.

Bei anfänglicher Gegenwart von Kohlensäure tritt Verzögerung der Anfangsgeschwindigkeit ein. Das zeigt sich am deutlichsten beim Hinzufügen von feuchtem Knallgas zu gegebener Kohlensäure, weniger gut, wenn zuerst Kohlensäure und Sauerstoff vorhanden sind, fast gar nicht, wenn die Kohlensäure dem Kohlenoxyd beigegeben wird.

Die Verzögerung ist abhängig von der Konzentration, unabhängig von der Dauer der Einwirkung der Kohlensäure.

Längeres Einwirken von Sauerstoff wirkt beschleunigend, was jedoch bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohlensäure nicht deutlich hervortritt.

Längeres Einwirken von Kohlenoxyd scheint ein wenig zu beschleunigen (es fehlt an Material darüber).

Die Geschwindigkeit ist im höchsten Masse abhängig von der Reihenfolge, in der die reagierenden Gase in das Reaktionsgefäss gebracht werden.

In allen Fällen ist die Anfangsgeschwindigkeit grösser, wenn zu dem Kohlenoxyd Sauerstoff gegeben wird, als umgekehrt. Wird das eine Mal zu feuchtem Kohlenoxyd trockener Sauerstoff, das andere Mal zu trockenem Sauerstoff feuchtes Kohlenoxyd gegeben, so verhalten sich die Geschwindigkeiten bei anfänglicher Gegenwart von Kohlensäure etwa wie 10 : 1, bei fehlender Kohlensäure etwa wie 2 : 1.

Wird zu feuchtem Sauerstoff bei Gegenwart von Kohlensäure trockenes Kohlenoxyd gegeben, so ist die Geschwindigkeit kleiner, als wenn zu feuchtem Kohlenoxyd bei Gegenwart von Kohlensäure trockener Sauerstoff gegeben wird. Das Verhältnis ist etwa 3 : 1.

Wird das eine Mal zu feuchtem Sauerstoff-Kohlensäuregemisch trockenes Kohlenoxyd, das andere Mal zu trockenem Sauerstoff-Kohlensäuregemisch feuchtes Kohlenoxyd gegeben, so ist die Geschwindigkeit bei geringer Konzentration des Kohlenoxyds ungefähr die gleiche; bei grosser Konzentration ist sie im ersten Falle mehr als doppelt so gross.

Beim Zufügen von feuchtem Kohlenoxydknallgas zu gegebener Kohlensäure treten unter Umständen „partielle Explosionen“ ein.

Dass die geschilderten Erscheinungen auf die Ausbildung von Gasbeladungen an der Porzellanwand wenigstens zum Teil zurückzuführen sind, geht aus folgenden Tatsachen hervor:

Bei längerm Stehen verschlechtert sich das im Reaktionsgefäss hergestellte Vakuum ein wenig, ohne dass dies auf eine Undichtigkeit zurückzuführen ist.

Bei längerm Verweilen eines Gases oder Gasgemisches im Reaktionsgefäss treten kleine Änderungen des Druckes ein, ohne dass dies auf „chemischen" Gründen beruhen kann.

Die Änderung besteht in einer Druckabnahme (δ ist positiv) in folgenden Fällen, d. h. bei Gegenwart von:

1. Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser,
2. Kohlenoxyd und Wasser,
3. Sauerstoff, Kohlensäure und Wasser,
4. Sauerstoff und Kohlensäure.

Es findet eine Druckzunahme statt (δ ist negativ) bei Gegenwart von:

1. reiner Kohlensäure,
2. reinem Sauerstoff, jedoch tritt bei Gegenwart von viel Sauerstoff Druckabnahme ein.

Die nach der dritten Ordnung berechneten Koeffizienten zeigen innerhalb der einzelnen Reihen im grossen und ganzen eine um so bessere Konstanz, je kleiner die Wasserdampfkonzentration, und je grösser die anfängliche Kohlensäurekonzentration ist.

Die beste Konstanz geben die Versuche mit vorher gemischtem Kohlenoxydknallgas (Gruppe 5), doch ist hier ein geringes Fallen bei fast allen Versuchen unverkennbar.

Die Koeffizienten fallen, wenn anfangs feuchtes Kohlenoxyd und Kohlensäure vorhanden sind (Gruppe 3); sie geben ein Minimum, wenn Kohlensäure fehlt (Gruppe 8), und sie steigen, wenn von vornherein Sauerstoff vorhanden ist (Gruppe 4, 6 und 7), doch finden sich bei Versuchen mit trockenem Sauerstoff-Kohlensäuregemisch (Gruppe 6) einige Ausnahmen.

b. Versuche zur Aufstellung einer neuen Reaktionsgleichung.

Die mitgeteilten Versuche zeigen, dass die Reaktion sich zwar in manchen Fällen mit guter Annäherung durch die Fuhrmannsche Formel für die trimolekularen Reaktionen darstellen lässt, dass aber einmal eine grosse Anzahl von Versuchen eine durchaus unbefriedigende Konstanz der Koeffizienten zeigt, und dass anderseits die Grundbedingung, dass der Koeffizient bei wechselnder Anfangskonzentration den gleichen Wert behalten muss, mit Ausnahme einiger Versuche der ersten Gruppe, nie erfüllt ist. Es liegt daher nahe, eine neue Formel aufzustellen, welche den gestellten Anforderungen besser genügt.

1. Aufstellung einer neuen Formel auf empirischem Wege.

Die mehrfach gemachte Beobachtung, dass die Reaktion durch Kohlensäure verzögert wird, gab mir Veranlassung, die Reaktion unter

Beibehaltung der Annahme eines trimolekularen Verlaufes derselben durch eine Differentialgleichung darzustellen, welche dieser Tatsache dadurch Rechnung trägt, dass die Verzögerung der Konzentration der Kohlensäure proportional, die Reaktionsgeschwindigkeit also derselben umgekehrt proportional gesetzt wurde. Ist von vornherein keine Kohlensäure vorhanden, so ist ihre Konzentration, nachdem x Mole Sauerstoff und $2x$ Mole Kohlenoxyd sich umgesetzt haben, gleich $2x$.

Dadurch erhalte ich folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K\frac{(a-x)(b-x)^2}{2x} = K_0\frac{(a-x)(b-x)^2}{x},$$

wo $K_0 = \frac{K}{2}$ gesetzt ist. Die Gleichung lässt sich folgendermassen integrieren:

$$K_0 dt = \frac{x\,dx}{(a-x)(b-x)^2},$$

$$K_0 t = \int \frac{x\,dx}{(a-x)(b-x)^2}$$

$$= \frac{a}{(a-b)^2}\int\frac{dx}{a-x} - \frac{a}{(a-b)^2}\int\frac{dx}{b-x} + \frac{b}{a-b}\int\frac{dx}{(b-x)^2},$$

$$K_0 t = \frac{a}{(a-b)^2}\ln\frac{(b-x)}{(a-x)} + \frac{b}{a-b}\cdot\frac{1}{b-x} + C;$$

für $t = 0$ wird $x = 0$, also:

$$C = \frac{a}{(a-b)^2}\ln\frac{a}{b} - \frac{b}{a-b}\cdot\frac{1}{b};$$

somit:

$$K_0 t = \frac{a}{(a-b)^2}\ln\frac{a(b-x)}{b(a-x)} + \frac{b}{a-b}\left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{b}\right),$$

$$K_0 t = \frac{a}{(a-b)^2}\ln\frac{a(b-x)}{b(a-x)} + \frac{b}{a-b}\cdot\frac{x}{b(b-x)},$$

$$K_0 t = \frac{1}{(a-b)^2}\left[a\ln\frac{a(b-x)}{b(a-x)} + b\frac{x(a-b)}{b(b-x)}\right],$$

$$K_0 = \frac{1}{t}\cdot\frac{1}{(a-b)^2}\left[a\ln\frac{a(b-x)}{b(a-x)} + b\frac{x(a-b)}{b(b-x)}\right].$$

Als ich den ersten Versuch (Tabelle 2 Nr. 6) nach dieser Formel berechnete, erhielt ich, wie ich durch einen Zufall entdeckte, gute Koeffizienten, wenn ich die Gleichung nicht in der mitgeteilten Form benutzte, sondern dem ersten Glied der Klammern den Faktor $(\log e)^2$ zufügte. Die bei dieser Rechnung unmittelbar erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 bei Versuch 6 unter $K_2\cdot\frac{br}{r-b}$ eingetragen worden.

Bezeichne ich den Faktor $(\log e)^2$, mit dem das erste Glied multipliziert werden muss, mit ϱ, so hatte ich konstante Koeffizienten erhalten aus der Gleichung:

$$K_0 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{(a-b)^2} \left[a\varrho \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} + b \frac{(a-b)x}{b(b-x)} \right]. \qquad (3)$$

Um die physikalische Bedeutung dieses Faktors ϱ zu erkennen, differentiiere ich die Gleichung nach x und erhalte:

$$dt = \frac{1}{K_0} \cdot \frac{1}{a-b} \cdot \frac{ab(1-\varrho) + x(a\varrho - b)}{(a-x)(b-x)^2} dx.$$

Setze ich hier zur Vereinfachung $\varrho = \frac{b(r-a)}{a(r-b)}$ und $K_0 = K_2 \frac{rb}{r-b}$, so erhalte ich nach einigen Umformungen:

$$\frac{dx}{dt} = K_2 r \frac{(a-x)(b-x)^2}{r-x}.$$

Um die hierzu gehörige Integralgleichung zu finden, habe ich die Werte von ϱ und K_0 in (3) einzusetzen. Ich erhalte:

$$K_2 \frac{br}{r-b} = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{(a-b)^2} \left[\frac{b(r-a)}{r-b} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} + \frac{x(a-b)}{(b-x)} \right],$$

oder:

$$K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{(a-b)^2} \left[\frac{r-a}{r} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} + \frac{r-b}{r} \cdot \frac{x(a-b)}{b(b-x)} \right]. \qquad (5)$$

Den Wert, der r zu erteilen ist, erhalte ich aus der Beziehung:

$$\varrho = \frac{b(r-a)}{a(r-b)};$$

es ergibt sich:

$$r = \frac{ab(\varrho - 1)}{a\varrho - b}.$$

In meinem Falle war $\varrho = (\log e)^2$, in Zahlen: $\varrho = 0{\cdot}18861$; somit ist $r = 388{\cdot}1$.

Versuche, andere Reaktionen nach derselben Formel zu berechnen, ergaben, dass für den einzelnen Versuch fast immer eine gute Konstanz der Koeffizienten zu erzielen ist, wenn man r passend wählt.

Um nun den Wert von r zu ermitteln, der für einen bestimmten Versuch gute Konstanz der Koeffizienten gibt, ist folgender Weg einzuschlagen:

Ich gebe der Gleichung (5) folgende Form:

$$K_2 r = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{(a-b)^2} \cdot r \left[\ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} + \frac{x(a-b)}{b(b-x)} \right] - \frac{1}{t} \frac{1}{(a-b)^2} \left[a \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} + b \frac{x(a-b)}{b(b-x)} \right].$$

Hier stellt der erste Teil des rechts stehenden Ausdruckes das mit K_1 bezeichnete Fuhrmannsche Integral (Seite 404) mit dem Faktor r dar. Der zweite Teil ist identisch mit der in Gleichung (2) K_0 bezeichneten Grösse. Ich habe also:

$$K_2 r = r K_1 - K_0,$$

oder:

$$K_2 = K_1 - \frac{1}{r} \cdot K_0. \tag{6}$$

In dieser Gleichung ist also r so zu bestimmen, dass K_2 für alle Wertepaare von t und x eine Konstante ist. Greife ich zwei Wertepaare, $t_1 x_1$ und $t_2 x_2$, heraus, und bezeichne ich die zu diesen Wertepaaren gehörigen Werte von K_1 und K_0 beziehungsweise mit K_1' und K_0' und K_1'', K_0'', so müssen die beiden Gleichungen erfüllt sein:

$$K_2 = K_1' - \frac{1}{r} \cdot K_0',$$

und:

$$K_2 = K_1'' - \frac{1}{r} \cdot K_0'',$$

oder:

$$K_1' - \frac{1}{r} \cdot K_0' = K_1'' - \frac{1}{r} \cdot K_0''.$$

Daraus folgt:

$$r = \frac{K_0' - K_0''}{K_1' - K_1''}.$$

Hat man einmal die Werte von K_1 berechnet, so ist die Bestimmung der Werte von K_0 ohne grosse Mühe möglich. Durch Herausgreifen eines beliebigen Wertepaares von K_0 und K_1 wird r bestimmt, und alsdann sind die K_2 nach Formel (6) zu berechnen.

Bei allen Versuchen, bei denen auf diese Weise K_2 bestimmt wurde, sind die gefundenen Zahlen in der Rubrik unter K_2 eingetragen. Die hier unterstrichenen Zahlen bezeichnen das willkürliche Wertepaar, aus dem r berechnet wurde. Die Übereinstimmung dieser beiden Werte von K_2 ist also in allen Fällen eine mathematische Notwendigkeit.

So gut sich nun die K_2-Werte in vielen Fällen den Versuchen anschliessen, so sehr bedaure ich, dass es mir trotz vieler darauf verwandter Mühe weder gelungen ist, einen Zusammenhang von r mit den gegebenen Versuchsbedingungen, noch auch eine einfache Annahme, welche zu der gegebenen Differentialgleichung führt, zu finden.

Dies ist auch der wesentliche Grund dafür, warum ich nur einen Teil der Versuche nach dieser Formel berechnet habe; denn ich bin mir voll bewusst, dass die beste Übereinstimmung der Koeffizienten keinen Wert hat, wenn es nicht gelingt, sie physikalisch zu deuten.

Es ist allerdings möglich, die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K_2 r \cdot \frac{(a-x)(b-x)^2}{r-x}$$

in folgender Form zu schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = K_2(a-x)(b-x)^2\left(1+\frac{x}{r}+\left(\frac{x}{r}\right)^2+\ldots\ldots\right). \quad (7)$$

Ist hier r gross gegen x, was im Anfang jedenfalls immer der Fall ist, so würde die Gleichung besagen, dass der Vorgang im wesentlichen nach der dritten Ordnung geht, dass aber als Korrektur immer kleiner werdende Glieder hinzukommen, bei denen der Vorgang ausser in der gegebenen Weise von den Konzentrationen der reagierenden Stoffe direkt zunehmenden Potenzen der gebildeten Kohlensäure proportional ist. Welcher Art allerdings diese Vorgänge sein sollten, und in Sonderheit, ob darin ein Ausdruck für die Ausbildung von Adsorptionen u. s. w. zu sehen ist, vermag ich nicht zu sagen.

Wenn r gegen x gross ist, so kann man die Reihe mit genügender Annäherung nach den ersten Gliedern abbrechen und erhält folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K_3(a-x)(b-x)^2\left(1+\frac{x}{r}\right), \quad (8)$$

oder:

$$\frac{dx}{dt} = K_3 \cdot \frac{1}{r}(a-x)(b-x)^2(r+x).$$

Ich habe in einigen Fällen, in denen die Werte von K_2 keine gute Konstanz ergaben, auch diese Gleichung verwendet. Das Integral hat folgenden Wert:

$$K_3 = \frac{r}{r+b}\cdot\frac{1}{t}\cdot\frac{1}{(a-b)^2}\left[\frac{(a-b)x}{b(b-x)} + \ln\frac{a(b-x)}{b(a-x)} + \frac{a-b}{a+r}\ln\frac{r(a-x)}{a(r+x)} - \frac{a-b}{b+r}\ln\frac{r(b-x)}{b(r+x)}\right].$$

Die Bestimmung von r bietet hier Schwierigkeiten, da r innerhalb des Logarithmus vorkommt. Ich habe bei der Bestimmung berücksichtigt, dass der Wert nicht viel von dem für die Berechnung der zugehörigen Werte von K_2 verschieden sein kann, wenn man als willkürliches Wertepaar ein solches aus dem Anfang der Reaktion herausgreift, im übrigen habe ich mir durch Probieren geholfen.

Bei denjenigen Versuchen, wo die Rechnung durchgeführt ist, sind die K_3-Werte in der Rubrik unter K_3 mit den zugehörigen r-Werten verzeichnet. Auch hier kann ich für die Bedeutung der Gleichung

keinen Anhalt geben; ich habe die berechneten Zahlen nur mitgeteilt, weil sie sich den Versuchen gut anschliessen.

2. Aufstellung einer neuen Formel auf theoretischem Wege.

Schon in der Einleitung habe ich darauf hingewiesen, dass bereits zweimal der Versuch gemacht worden ist, den unverkennbaren Einfluss des Wassers durch eine Zwischenreaktion zu erklären.

Dixon und L. Meyer nehmen einen Vorgang nach folgendem Schema an:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Macht man hier die Annahme, dass der zweite Vorgang gegen den ersten sehr schnell geht, so gelingt es allerdings, viele der beobachteten Erscheinungen zu erklären. Die Reaktion ist unabhängig von der Konzentration des Sauerstoffs, da derselbe an dem die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Vorgang nicht beteiligt ist. Ebenso sieht man, dass die Geschwindigkeit, wie solches oft beobachtet worden ist, der ersten Potenz der Kohlenoxydkonzentration proportional ist. Der Vergleich mit den Versuchen liesse sich noch weiter durchführen; ich nehme jedoch davon Abstand, da die Theorie, wie sogleich gezeigt werden soll, einer eingehenden Prüfung nicht standhält.

Es ist die Annahme gemacht worden, dass die Knallgasreaktion bei der gegebenen Temperatur gegenüber der ersten Reaktion sehr schnell gehe. Die Geschwindigkeit ist von Bodenstein bestimmt, und die Ergebnisse sind in seiner oft citierten Schrift[1]) mitgeteilt worden. Er findet, dass bei 572°, also gerade bei der von mir benutzten Temperatur, in Tabelle 63 auf Seite 97 für das von ihm als Rohr I bezeichnete Rohr unter Zugrundelegung seiner Masseinheiten die drei Werte seiner Koeffizienten: 2·36, 2·57 und 2·25 sind.

Um die Zahlen für mich zu verwerten, ist naturgemäss eine Umrechnung auf die von mir benutzten Masseinheiten vorzunehmen.

Bei dem Versuche (A) sind die Gase in äquivalenten Mengen, und ihr Gesamtdruck ist gleich 750 mm, somit ist die Anfangskonzentration des Sauerstoffs gleich $\frac{750}{3} = 250$ zu setzen; ich bezeichne sie mit $a' = 250$. In den von Bodenstein benutzten Massen ist die Anfangskonzentration gleich $a = 0{\cdot}1061$.

Zur Berechnung dient die auf Seite 93 gegebene Formel (1):

$$K = \frac{x(2-x)}{2a^2\vartheta(1-x)^2},$$

[1]) Gasreaktionen in der chemischen Kinetik.

welche, wenn ich für a meinen Wert a' einsetze, übergeht in:

$$K' = \frac{x(2-x)}{2a'^2\vartheta(1-x)^2}.$$

Hieraus resultiert die Beziehung:

$$K : K' = a'^2 : a^2$$

oder:

$$K' = \frac{K.a^2}{a'^2}.$$

Wie man ohne weiteres sieht, geben auch die beiden andern für nicht äquivalente Mengen geltenden Formeln auf Seite 93 (2 und 3) beim Übergang zu meinen Masseinheiten die Beziehung:

$$K' = \frac{K.a^2}{a'^2}.$$

Beim Versuch B auf Seite 97 ist die Anfangskonzentration des Sauerstoffs gleich $^1/_5$ der Gesamtkonzentration, somit wird hier:

$$a' = \frac{750}{5} = 150.$$

Endlich bei Versuch C ist die halbe Anfangskonzentration des Wasserstoffs gleich $^1/_4$ der Gesamtkonzentration, somit ergibt sich in meinen Masseinheiten:

$$b' = \frac{750}{4} = 187{\cdot}5.$$

Unter Benutzung der Gleichung (1) ergibt sich:

$$K' = \frac{2{\cdot}36\,.\,0{\cdot}1061^2}{250^2} = 42{\cdot}5\,.\,10^{-8}$$

$$K' = \frac{2{\cdot}57\,.\,0{\cdot}0637^2}{150^2} = 46{\cdot}3\,.\,10^{-8}$$

$$K' = \frac{2{\cdot}25\,.\,0{\cdot}0796^2}{187{\cdot}5^2} = 40{\cdot}8\,.\,10^{-8}$$

$$\text{Mittel} = 43{\cdot}2\,.\,10^{-8}.$$

Das würde der Geschwindigkeitskoeffizient sein, wenn ich meine Versuche in demselben Reaktionsgefäss ausgeführt hätte. Zum Vergleich der Geschwindigkeiten in zwei verschiedenen Gefässen A und B gilt die von Bodenstein auf Seite 103 gegebene Beziehung[1]:

$$\frac{O_A}{V_A} : \frac{O_B}{V_B} = K_A : K_B.$$

[1]) Die Beziehung ist nur gültig, wenn die Gefässe in gleicher Weise gereinigt sind, was hier aber der Fall ist.

Bezeichne ich das von mir benutzte Gefäss mit B, das von Bodenstein benutzte mit A, so habe ich für meine Versuche:

$$K_A = K_B \cdot \frac{O_A \cdot V_B}{V_A \cdot O_B}. \qquad (2)$$

Bei dem von Bodenstein benutzten U-Rohr ist:

$$\frac{O_B}{V_B} = 4{\cdot}78.$$

Zur Berechnung von Volumen und Oberfläche meines Gefässes fasse ich dasselbe als Cylinder von 19·7 cm Länge und 2·25 cm Radius auf, der unten von einer Kreisfläche vom Radius 2·25 cm und oben durch eine hohle Halbkugel ebenfalls vom Radius 2·25 cm begrenzt ist. Dann ist:

$$O_A = 326{\cdot}2 \text{ qcm},$$

$$V_A = 337{\cdot}2 \text{ ccm}$$

und somit:

$$\frac{O_A}{V_A} = 0{\cdot}968.$$

Setze ich die Zahlenwerte in Gleichung (2) ein, so habe ich als wahren Wert meines Geschwindigkeitskoeffizienten:

$$K_A = 43{\cdot}2 \,.\, 10^{-8} \cdot \frac{0{\cdot}968}{4{\cdot}78} = 8{\cdot}8 \,.\, 10^{-8}.$$

Um ein Bild über die Geschwindigkeit der Reaktion zu bekommen, greife ich einen Versuch heraus, bei dem Kohlenoxyd längere Zeit auf Wasserdampf vor Beginn der Reaktion eingewirkt hat. Ich mache dann die Annahme, dass alles Wasser durch das Kohlenoxyd zu Wasserstoff reduziert und somit die Wasserstoffkonzentration gleich der ursprünglichen Wasserdampfkonzentration ist. Ich wähle z. B. Tabelle 6 Nr. 23. Hier ist: $a = 458{\cdot}0$, $2c = 9{\cdot}84$, $c = 4{\cdot}92$.
Somit gilt für den Anfang der Reaktion:

$$\frac{dx}{dt} = 8{\cdot}8 \,.\, 10^{-8} \,.\, 4{\cdot}92^2 \,.\, 458{\cdot}0.$$

Nehme ich weiter an, dass die Konzentration sich in der ersten Minute nicht ändert, so habe ich für den Umsatz in der ersten Minute, da $dt = 1$ ist: $dx = 0{\cdot}000\,98$.

Tatsächlich beträgt die Druckänderung in fünf Minuten 30·6 mm, also in der ersten Minute sicher mehr als 6 mm, also fast das 10000-fache des Wertes, der sich nach der aufgestellten Theorie ergeben hat.

Ähnliche Verhältnisse stellen sich bei jedem andern Versuche heraus, den man herausgreifen könnte.

Will man nicht ad hoc die Annahme machen, dass die Knallgas-

reaktion durch das anwesende Kohlenoxyd oder sonst irgendwie ganz ungeheuer katalytisch beschleunigt ist, was doch wohl kaum erlaubt ist, so scheint mir der Beweis erbracht, dass die Reaktion durch die von Dixon und L. Meyer vorgeschlagene Zwischenreaktion nicht zu deuten ist.

Einen andern Ausweg sieht M. Traube darin, dass er die Bildung von Wasserstoffperoxyd als Zwischenreaktion nach folgendem Schema annimmt:

$$CO + 2H_2O + O_2 = CO(OH)_2 + H_2O_2,$$
$$CO + H_2O_2 = CO(OH)_2.$$

Da die hypothetische Kohlensäure: $CO(OH)_2$ unter allen bekannten Bedingungen nicht darzustellen oder, wenn sie existiert, äusserst unbeständig ist, so kann man wohl entweder von ihrer Mitwirkung überhaupt absehen oder einen augenblicklichen Zerfall annehmen. Dann liefert der Vorgang folgendes Bild:

$$\text{I.} \quad CO + H_2O + O_2 = CO_2 + H_2O_2,$$
$$\text{II.} \quad CO + H_2O_2 \quad = CO_2 + H_2O.$$

Ich glaube nun nicht, dass auf diesem Wege eine Deutung der Erscheinungen möglich ist.

Die beobachtete Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der ersten Potenz der Kohlenoxydkonzentration kommt allerdings durch die Gleichungen zum Ausdruck. Jedoch gelingt es weder die Unabhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration, noch auch den Einfluss der Reihenfolge, in welcher die reagierenden Gase in das Reaktionsgefäss gebracht werden, zu erklären. Im besondern ist die mehrfach konstatierte Beschleunigung, welche dadurch hervorgerufen wird, dass Kohlenoxyd auf Wasserdampf vor Beginn der Reaktion einwirkte, nicht auf die Entstehung von Wasserstoff zurückzuführen, da nach Gleichung (1) sämtliche beteiligten Stoffe anwesend sein müssen, um die Reaktion überhaupt beginnen zu lassen.

Es ist nun möglich, ausser den von Dixon und L. Meyer einerseits und von M. Traube anderseits vorgeschlagenen Zwischenreaktionen noch eine grosse Anzahl anderer Zwischenreaktionen in Betracht zu ziehen, wenn man auf die Möglichkeit der intermediären Bildung von Formaldehyd oder Ameisensäure Rücksicht nimmt. Wenn man bedenkt, dass das Kohlenoxyd eine ungesättigte Verbindung darstellt, so ist die Addition von Wasser oder Wasserstoff an sich nicht unwahrscheinlich. Da aber über derartige Reaktionen bisher nichts bekannt ist, und eine Untersuchung derselben über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht, so können diese Möglichkeiten hier nicht diskutiert werden.

Auch ist der Versuch gemacht worden, durch Berechnung der Reaktion nach einer der Formeln für die Reaktionen niedriger Ordnung bessere Konstanz der Koeffizienten zu erzielen. Ist die Geschwindigkeit tatsächlich von der Konzentration des Sauerstoffs unabhängig und der Konzentration des Kohlenoxyds proportional, wie solches für die Anfangsgeschwindigkeiten beobachtet wurde, so würde das auf eine Reaktion erster Ordnung führen.

Macht man die Annahme, dass der Sauerstoff vielleicht als dissociiert zu betrachten sei, und die Reaktion somit durch die Gleichung:

$$CO + O = CO_2$$

dargestellt wird, so bekäme man eine Differentialgleichung von der Form:

$$\frac{dx}{dt} = K.(a-x)^{3/2}(b-x).$$

Auch diese Gleichung wurde integiert und am Versuch geprüft.

Schliesslich könnte man annehmen, dass nur die Anfangswerte von x zur Berechnung ungeeignet seien, und man besser zum Ziele käme, wenn man einen Zeitpunkt aus der Mitte des Reaktionsverlaufs als Anfangspunkt betrachtete, worauf z. B. das Hinstreben der Werte der Koeffizienten nach einer bestimmten Grenze, wie es bei Gruppe 3 beobachtet wurde, deuten könnte.

Alle diese Versuche sind jedoch resultatlos verlaufen, und ich sehe von einer Mitteilung der Zahlen ab, da sie das Material nur unnötig vermehren würden, ohne mehr zu zeigen, als dass von einer Konstanz bei ihnen absolut nicht die Rede sein kann.

Tatsächlich gibt es nun unter den mitgeteilten Versuchen doch eine ganze Anzahl, welche gute Konstanz der nach der dritten Ordnung berechneten Koeffizienten aufweist. Ich stelle die besten unter ihnen hier zusammen; es sind die folgenden:

Tabelle 3, Versuch 9,
Tabelle 9, Versuch 33,
Tabelle 11, Versuch 42,
Tabelle 15, Versuch 56, 48,
Tabelle 16, Versuch 51,
Tabelle 20, Versuch 47,
Tabelle 22, Versuch 62, 61,
Tabelle 27, Versuch 73,
Tabelle 29, Versuch 74.

Diese Versuche machen es doch wohl sehr wahrscheinlich, dass es sich nicht um einen blossen Zufall handelt, sondern, dass die Reaktion tatsächlich nach der dritten Ordnung geht. Alle Unregelmässigkeiten wären alsdann auf Störungen zurückzuführen, welche das ursprüngliche

Bild verschleiern, und nur wenn die Bedingungen zufällig einmal günstig sind, tritt das Bild der Reaktion dritter Ordnung deutlich hervor.

Im Besondern würde ich die beobachtete Unabhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration und ihrer Abhängigkeit von der ersten Potenz der Kohlenoxydkonzentration diesen Störungen zuschreiben. Gibt es doch auch einige Versuche (Gruppe 1), welche bei wechselnder Konzentration der reagierenden Substanzen gute Übereinstimmung der Anfangswerte der Koeffizienten aufweisen.

Bedenkt man nun, dass einmal bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohlenoxyd und Wasser ohne Zweifel eine Reduktion des Wassers, also Wasserstoffbildung stattfindet, dass anderseits alle Versuche, bei denen von vornherein feuchtes Kohlenoxyd im Reaktionsgefäss vorhanden war, sehr viel schneller gehen, als alle andern, so liegt der Gedanke nahe, diese Beschleunigung auf einen Einfluss des Wasserstoffs zurückzuführen. Der Wasserstoff besitzt nun unter Umständen in hohem Masse die Fähigkeit, adsorbiert zu werden oder feste Lösungen zu bilden, und es erscheint somit nicht unwahrscheinlich, dass auch manche der durch Adsorption erklärten Unregelmässigkeiten durch die Mitwirkung des Wasserstoffs zu erklären sind. Wenn das aber der Fall ist, dass der Wasserstoff eine Veränderung der Porzellanoberfläche herbeiführt, welche ihrerseits eine katalytische Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat, so erscheint der Wasserstoff selbst als ein Katalysator der Kohlenoxydknallgasreaktion. Ich bin mir dabei dessen wohl bewusst, dass die zu erklärende Wasserkatalyse hierdurch nur einen andern Namen erhält, indem sie zur Wasserstoffkatalyse gemacht wird. Aber wenn man die Frage, welcher Art diese Katalyse ist, ganz offen lässt, so gelingt es, manche Eigentümlichkeiten zu deuten. Ist Wasserstoff tatsächlich ein Katalysator dieser Reaktion, so wird die Anfangsgeschwindigkeit in erster Linie durch die Konzentration des Wasserstoffs bedingt sein. Diese ist aber wieder von mancherlei Umständen abhängig, so zum Beispiel von der Zeit, in der Kohlenoxyd auf Wasser eingewirkt hat, von der Konzentration des Wassers, Kohlenoxyds und Sauerstoffs, und wenn die Adsorption mitspielt, auch von der Grösse dieser Adsorption.

Wenn ich von diesen Gesichtspunkten aus eine mathematische Behandlung des Problems in Angriff nehme, so gestaltet sich dieselbe folgendermassen.

Ich mache die Annahme, dass

1. Kohlenoxyd mit Wasserdampf reagiert nach der Gleichung:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2,$$

2. Wasserstoff mit Sauerstoff reagiert nach der Gleichung:
$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O,$$
3. Kohlenoxyd mit Sauerstoff reagiert nach der Gleichung:
$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$$
und 4. diese letzte Reaktion durch anwesenden Wasserstoff katalysiert wird.

Bezeichne ich die Anfangskonzentration des Sauerstoffs mit a, die des Kohlenoxyds mit $2b$ und die des Wassers mit $2c$, so ist nach einer gewissen Zeit t folgendes eingetreten: Nach Gleichung (1) hat sich die Menge $2\,yCO$ mit $2\,yH_2O$ zu $2\,yCO_2$ und $2\,yH_2$ verbunden. Nach Gleichung (2) hat sich die Menge $2\,xH_2$ mit xO_2 zu $2\,xH_2O$ verbunden. Schliesslich sind aus $2\,:CO$ und $:O_2$ nach Gleichung (3) $2\,:CO_2$ entstanden.

Zu diesem Zeitpunkt habe ich folgende Konzentrationen:

1. für O_2: $a - x - z$,
2. für CO: $2b - 2y - 2z = 2(b - y - z)$,
3. für H_2O: $2c + 2x - 2y = 2(c + x - y)$,
4. für H_2: $2y - 2x = 2(y - x)$.

Für die drei Vorgänge gelten dann nach dem Massenwirkungsgesetz folgende Differentialgleichungen, wobei ich die Katalyse der letzten Reaktion der Konzentration des Wasserstoffs proportional setze:

$$\frac{dy}{dt} = K_1 \cdot 2(b - y - z) \cdot 2(c + x - y), \tag{1}$$
$$= 4\,K_1(b - y - z)(c + x - y),$$
$$\frac{dx}{dt} = K_2(y - x)^2(a - x - z), \tag{2}$$
$$\frac{dz}{dt} = K_3 \cdot 2(y - x)(a - x - z)(b - y - z)^2, \tag{3}$$
$$= 2\,K_3(y - x)(a - x - z)(b - y - z)^2.$$

Bezeichne ich die Gesamtänderung des Sauerstoffs mit u, die des Kohlenoxyds mit $2v$, so wird also:

$$x + z = u; \quad y + z = v; \quad x - y = u - v,$$
$$\frac{dx}{dt} + \frac{dz}{dt} = \frac{du}{dt}; \quad \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = \frac{dv}{dt}.$$

Ich setze nun in 1, 2 und 3 ein und erhalte:

$$\frac{dv}{dt} - \frac{dz}{dt} = 4\,K_1(b - u)(c + u - v), \tag{4}$$

$$\frac{du}{dt} - \frac{dz}{dt} = K_2(v-u)^2(a-u), \tag{5}$$

$$\frac{dz}{dt} = 2K_3(v-u)(a-u)(b-v)^2. \tag{6}$$

Ich setze nun 6 in 4 und 5 ein:

$$\frac{dv}{dt} = 4K_1(b-u)(c+u-v) + 2K_3(v-u)(a-u)(b-v)^2,$$

$$\frac{du}{dt} = K_2(v-u)^2(a-u) + 2K_3(v-u)(a-u)(b-v)^2.$$

Zur Bequemlichkeit ändere ich die Bezeichnung und setze $v = y$; $u = x$ und erhalte:

$$\frac{dy}{dt} = 4K_1(b-y)(c+x-y) + 2K_3(y-x)(a-x)(b-y)^2, \tag{7}$$

$$\frac{dx}{dt} = K_2(a-x)(y-x)^2 + 2K_3(y-x)(a-x)(b-y)^2. \tag{8}$$

Dividiere ich die Gleichungen durcheinander, so finde ich die Beziehung zwischen x und y:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{K_2(a-x)(y-x)^2 + 2K_3(y-x)(a-x)(b-y)^2}{4K_1(b-y)(c+x-y) + 2K_3(y-x)(a-x)(b-y)^2}. \tag{9}$$

Die Integration der Gleichung bietet erhebliche Schwierigkeiten.

Wenn ich aber annehme, dass K_1 klein gegen K_3 ist, und es ist nach allem, was darüber bekannt ist, wahrscheinlich, dass die Annahme bei Ausschluss von Kohle und Metallen berechtigt ist, so kann ich das Glied $4K_1(b-y)(c+x-y)$ vernachlässigen und erhalte:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{K_2(y-x)}{2K_3(b-y)^2} + 1.$$

Zur Integration substituiere ich $y - x = z$:

$$1 - \frac{dx}{dy} = \frac{dz}{dy} \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dy} = 1 - \frac{dz}{dy}$$

$$1 - \frac{dz}{dy} = \frac{K_2 z}{2K_3(b-y)^2} + 1$$

$$-2K_3(b-y)^2 dz = K_2 z \cdot dy$$

$$2K_3 \frac{dz}{z} = -K_2 \frac{dy}{(b-y)^2}.$$

$$2K_3 \ln z = -K_2 \frac{1}{b-y} + \text{konst.} \tag{10}$$

Es sei für $x = 0$: $y - m$, d. h. es habe vor Beginn der Reaktion schon eine Umsetzung nach der Gleichung $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ stattgefunden. Somit ist für $x = 0$; $y - x = z = m$, und ich habe:

$$2 K_3 \ln m = - K_2 \frac{1}{b - m} + \text{Konst.} \qquad (11)$$

Durch Subtraktion der Gleichungen 10 und 11 und Einsetzen für z:

$$2 K_3 \ln \frac{y - x}{m} = K_2 \left[\frac{1}{b - m} - \frac{1}{b - y} \right]$$

$$\ln \frac{y - x}{m} = \frac{K_2}{2 K_3} \cdot \frac{m - y}{(b - m)(b - y)}$$

$$\frac{y - x}{m} = e^{\frac{K_2}{2 K_3} \cdot \frac{m - y}{(b - m)(b - y)}}$$

$$y - x = m e^{\frac{K_2}{2 K_3} \cdot \frac{m - y}{(b - m)(b - y)}}$$

$$x = y - m e^{\frac{K_2}{2 K_3} \cdot \frac{m - y}{(b - m)(b - y)}}. \qquad (12)$$

Aus Gleichung (7) folgt, wenn ich wieder das erste Glied gegen das zweite vernachlässige:

$$\frac{dy}{dt} = 2 K_3 m \cdot e^{\frac{K_2}{2 K_3} \cdot \frac{m - y}{(b - m)(b - y)}} \left(a - y + m e^{\frac{K_2}{2 K_3} \cdot \frac{m - y}{(b - m)(b - y)}} \right) (b - y)^2.$$

Diese Gleichung wäre also die Differentialgleichung, die den Verlauf der Kohlenoxydknallgasreaktion darstellt, wenn m die zur Zeit 0 vorhandene Wasserstoffmenge bezeichnet. Um sie an der Erfahrung zu prüfen, wäre sie zu integrieren, was natürlich ohne weiteres kaum möglich ist. Ich begnüge mich damit, sie durch Einsetzen einiger Näherungswerte etwas zu vereinfachen. Da m bei geringen Wasserdampfkonzentrationen, und um solche handelt es sich nur, klein ist, so wird $m - y$ sehr bald negativ, und somit wird $e^{\frac{K_2}{2 K_3} \cdot \frac{m - y}{(b - m)(b - y)}}$ ein echter Bruch, und ich kann alsdann $m e^{\frac{K_2}{2 K_3} \cdot \frac{m - y}{(b - m)(b - y)}}$ gegen $a - y$ vernachlässigen. Setze ich ferner den Exponenten gleich z, so habe ich:

$$\frac{dy}{dt} = 2 K_3 m e^z (a - y)(b - z)^2.$$

Nun ist:

$$e^z = 1 + z + \frac{z^2}{2!} + \frac{z^3}{3!} + \ldots \text{ i. inf.}$$

Wenn ich nun annehme, dass z klein (auch nur kleiner als $^1/_2$) ist, was für den Beginn der Reaktion höchst wahrscheinlich ist, so kann

ich setzen: $e^z = 1 + z$,

und habe: $$\frac{dy}{dt} = 2K_3 m(1+z)(a-y)(b-y)^2,$$

$$\frac{dy}{dt} = 2K_3 m\left(1 + \frac{K_2(m-y)}{2K_3(b-m)(b-y)}\right)(a-y)(b-y)^2.$$

Da m gegen y sehr bald klein wird, so vernachlässige ich es und habe:

$$\frac{dy}{dt} = K(a-y)(b-y)^2\left(1 + \frac{y}{r(b-y)}\right).$$

Ein Vergleich dieser auf theoretischem Wege, allerdings unter vielerlei Voraussetzungen, die aber nicht unwahrscheinlich sind, abgeleiteten Differentialgleichung, mit den auf Seite 445 unter (7) und (8) mitgeteilten, empirisch gefundenen Differentialgleichungen, welche die Beobachtungen gut darstellen, zeigt eine überraschende formale Ähnlichkeit.

In wie weit die theoretische Gleichung als Ausdruck der tatsächlichen Verhältnisse zu betrachten ist, ist nicht untersucht worden, aber die auffallende Ähnlichkeit mit den empirisch gefundenen Gleichungen schien mir Grund genug, die letzten Überlegungen mitzuteilen.

Endlich möchte ich noch mit einem Wort die von Hélier gefundenen falschen Gleichgewichte streifen. Nach seinen Angaben[1]) soll bei einer Temperatur von etwa 570° die Vereinigung der beiden Gase nur bis zu etwa 17 % des möglichen Umsatzes gehen; mir ist es bei den von mir angestellten über 100 Versuchen kein einziges Mal gelungen, diese Erscheinung zu beobachten. Wenn meine Versuche auch nur bei einer Temperatur angestellt sind, so darf damit doch wohl die ganze Theorie eines „falschen Gleichgewichtes“ zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff als widerlegt angesehen werden; denn wenn Hélier angibt, dass er zwischen 400° und 600° seine falschen Gleichgewichte fand und ihr Gebiet sogar durch eine stetige Kurve abgrenzt, so fällt das ganze Gebäude zusammen, wenn es gelingt, für eine innerhalb des Gebietes liegende Temperatur die Nichtexistenz des falschen Gleichgewichtes bei dieser Temperatur nachzuweisen.

[1]) Ann Chim. Phys. (10) **7**, 521ff.

Anhang.

Bei der Berechnung des Reaktionsverlaufes nach der Fuhrmannschen Formel für die trimolekularen Reaktionen stösst man auf eine Schwierigkeit, wenn die reagierenden Stoffe nahezu in äquivalenten Mengen vorhanden sind. Alsdann wird der in der Integralgleichung vorkommende Faktor $(a-b)$ sehr klein und gewinnt einen hohen Grad von Ungenauigkeit. Es kommt noch hinzu, dass die beiden Glieder, als deren Summe K_1 auftritt, nahezu gleich und von entgegengesetztem Vorzeichen werden, wodurch eine weitere Ungenauigkeit bedingt ist.

Man kann sich diesen Schwierigkeiten entziehen, wenn man eine andere Formel benutzt, die auf folgendem Wege zu gewinnen ist:

1. Aus der Differentialgleichung:

Es ist:
$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x)(a-x)^2,$$

oder:
$$K_1 . dt = \frac{dx}{(a-x)(b-x)^2} = \left(\frac{1}{(b-x)^3} + m\right)dx.$$

Hier ist:
$$m = \frac{1}{(a-x)(b-x)^2} - \frac{1}{(b-x)^3},$$
$$m = -\frac{(a-b)}{(b-x)} \cdot \frac{1}{(a-x)(b-x)^2}.$$

Somit ist:
$$K_1 dt = \left[\frac{1}{(b-x)^3} - \frac{(a-b)}{(b-x)} \cdot \frac{1}{(a-x)(b-x)^2}\right]dx,$$
$$K_1 dt = \left[\frac{1}{(b-x)^3} - \frac{a-b}{b-x}\left\{\frac{1}{(b-x)^3} - \frac{a-b}{b-x}\left(\frac{1}{(b-x)^3} - \frac{a-b}{b-x}\left[\frac{1}{(b-x)^3}\right]\right)\right\}\right]dx,$$
$$K_1 dt = \left[\frac{1}{(b-x)^3} - \frac{a-b}{(b-x)^4} + \frac{(a-b)^2}{(b-x)^5} - \frac{(a-b)^3}{(b-x)^6} \mp \ldots\ldots\right]dx.$$

Es handelt sich um eine geometrische Reihe mit dem Quotienten $-\frac{a-b}{b-x}$: dieselbe ist konvergent, wenn $a-b < b-x$ ist, was sicher der Fall ist, wenn $a < b$ ist, und was, wenn a nur ein wenig grösser als b ist, für den grössten Teil des Reaktionsverlaufes zutrifft.

Durch Integration findet man:
$$K_1 t = \frac{1}{2}\frac{1}{(b-x)^2} - \frac{a-b}{3} \cdot \frac{1}{(b-x)^3} + \frac{(a-b)^2}{4} \cdot \frac{1}{(b-x)^4} - \frac{(a-b)^3}{5} \cdot \frac{1}{(b-x)^5} + \ldots\ldots \text{Konst.}$$

Für $t = 0$ wird $x = 0$; daraus ergibt sich:
$$\text{Konst.} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{b^2} + \frac{a-b}{3} \cdot \frac{1}{b^3} \mp \ldots\ldots$$

Somit ist:

$$K_1 t = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{(b-x)^2} - \frac{1}{b^2}\right) - \frac{a-b}{3}\left(\frac{1}{(b-x)^3} - \frac{1}{b^3}\right) + \frac{(a-b)^2}{4}\left(\frac{1}{(b-x)^4} - \frac{1}{b^4}\right) - + \ldots\ldots,$$

oder:

$$K_1 = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{(b-x)^2} - \frac{1}{b^2}\right) - \frac{a-b}{3}\left(\frac{1}{(b-x)^3} - \frac{1}{b^3}\right) + \frac{(a-b)^2}{4}\left(\frac{1}{(b-x)^4} - \frac{1}{b^4}\right) - + \ldots \text{i. inf.}\right].$$

2. Aus der Integralgleichung:

Zu dem gleichen Resultat kommt man, wenn man von der Fuhrmannschen Integralgleichung ausgeht:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{(a-b)^2}\left[\frac{(a-b)x}{b(b-x)} + \ln\frac{a(b-x)}{b(a-x)}\right],$$

$$Kt(a-b)^2 = \frac{(a-b)x}{b(b-x)} + \ln\frac{a}{b} - \ln\frac{a-x}{b-x},$$

$$Kt(a-b)^2 = \frac{(a-b)x}{b(b-x)} + \ln\left[1 + \frac{a-b}{b}\right] - \ln\left[1 + \frac{a-b}{b-x}\right].$$

Ist hier $a - b < b$ und $(a - b) < (b - x)$, so kann ich die Logarithmen durch Reihen ersetzen und erhalte:

$$Kt(a-b)^2 = \frac{(a-b)x}{b(b-x)} + \left[\frac{a-b}{b} - \frac{(a-b)^2}{2b^2} + \frac{(a-b)^3}{3b^3} - + \cdots \text{i. inf.}\right] -$$
$$- \left[\frac{a-b}{b-x} - \frac{(a-b)^2}{2(b-x)^2} + \frac{(a-b)^3}{3(b-x)^3} - + \cdots \text{i. inf.}\right],$$

$$Kt(a-b)^2 = \frac{(a-b)x}{b(b-x)} - (a-b)\left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{b}\right) + \frac{(a-b)^2}{2}\left(\frac{1}{(b-x)^2} - \frac{1}{b^2}\right) -$$
$$- \frac{(a-b)^3}{3}\left(\frac{1}{(b-x)^3} - \frac{1}{b^3}\right) + - \cdots \text{i. inf.},$$

$$Kt(a-b)^2 = \frac{(a-b)x}{b(b-x)} - (a-b)\frac{x}{b(b-x)} + \frac{(a-b)^2}{2}\left(\frac{1}{(b-x)^2} - \frac{1}{b^2}\right) -$$
$$- \frac{(a-b)^3}{3}\left(\frac{1}{(b-x)^3} - \frac{1}{b^3}\right) - + \cdots \text{i. inf.},$$

$$Kt(a-b^2) = \frac{(a-b)^2}{2}\left(\frac{1}{(b-x)^2} - \frac{1}{b^2}\right) - \frac{(a-b)^3}{3}\left(\frac{1}{(b-x)^3} - \frac{1}{b^3}\right) +$$
$$+ \frac{(a-b)^4}{4}\left(\frac{1}{(b-x)^4} - \frac{1}{b^4}\right) - + \cdots \text{i. inf.},$$

$$K = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{(b-x)^2} - \frac{1}{b^2}\right) - \frac{a-b}{3}\left(\frac{1}{(b-x)^3} - \frac{1}{b^3}\right) +\right.$$
$$\left. + \frac{(a-b)^2}{4}\left(\frac{1}{(b-x)^4} - \frac{1}{b^4}\right) \mp \text{i. inf.}\right].$$

Die Formel hat den Charakter, dass der Wert von K im wesentlichen durch das erste von $(a - b)$ freie Glied ausgedrückt ist, während die folgenden Glieder als Korrekturglieder aufzufassen sind und bald so klein werden, dass sie vernachlässigt werden können.

Wird im besondern $a = b$, so fällt bis auf das erste Glied alles fort, und ich erhalte:

$$K = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{(b-x)^2} - \frac{1}{b^2}\right)\right],$$

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{2b^2} \cdot \frac{2b - x}{(b-x)^2}.$$

Also die von Fuhrmann durch unmittelbare Integration gefundene Integralgleichung für äquivalente Mengen.

Schluss.

Leider ist es mir nicht gelungen, die bei der untersuchten Reaktion zahlreich beobachteten Tatsachen in befriedigender Weise unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenzufassen. Es konnte zwar gezeigt werden, dass die Reaktion im allgemeinen nach der dritten Ordnung geht, aber es blieb doch eine Fülle von Tatsachen bestehen, die dem wenigstens scheinbar widersprechen. Immerhin gelang es auch in vielen Fällen, in denen die für die dritte Ordnung berechnete Gleichung, den wahren Verlauf des Versuches nicht zum Ausdruck bringt, den Reaktionsverlauf durch eine empirisch gefundene Gleichung gut darzustellen, der sich eine theoretisch aus gewissen Voraussetzungen abgeleitete Gleichung zur Seite stellt, die mit der erstern, wenigstens formal, eine auffallende Ähnlichkeit zeigt.

Der Hauptgrund für die zahlreich beobachteten Unregelmässigkeiten ist in der Veränderung der den Reaktionsverlauf beeinflussenden Gefässwände durch die reagierenden Gase zu erblicken.

Es steht zu erwarten, dass, wenn es gelingt, Gefässe aus einem Material von definiertern Eigenschaften, als sie das Porzellan besitzt, zu verwenden, diese Störungen einen geringern Einfluss ausüben werden. Es waren mir als solche aus geschmolzenem Quarz geblasene Gefässe, wie sie neuerdings von der Firma Heräus-Hanau in den Handel gebracht werden, in Aussicht gestellt; ich habe dieselben jedoch nicht mehr in Benutzung nehmen können.

Auch erscheint es aussichtsvoll, die störenden Adsorptionserscheinungen dadurch zu vermeiden, oder doch sehr einzuschränken, dass man nach der früher erwähnten Durchleitmethode arbeitet. Da hier das

Evakuieren vor jedem Versuch wegfällt, ist die Möglichkeit gegeben, dass sich ein gewisser Gleichgewichtszustand in Bezug auf die Adsorption herstellt. Ich hatte gerade einen grössern Apparat, der zu Messungen dieser Art dienen sollte, fertiggestellt, als ich durch Krankheit an der Fortsetzung meiner Arbeiten gehindert wurde.

Jedenfalls sind die Untersuchungen nicht als abgeschlossen zu betrachten, und ich möchte schon jetzt erwähnen, dass dieselben im hiesigen Institut von Herrn Ohlmer fortgesetzt werden, da es mir selbst in absehbarer Zeit nicht möglich ist, mich wieder damit zu befassen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1901 bis Oktober 1902 im hiesigen Institut ausgeführt.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Privatdozent Dr. Max Bodenstein meinen wärmsten Dank, sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit, wie auch für die bereitwillige Unterstützung, die er mir jederzeit hat zu Teil werden lassen, aussprechen. Ebenso gebührt meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Ostwald, mein bester Dank für die vielen Anregungen, die ich während meiner Studienzeit durch ihn empfangen habe. Endlich bin ich auch Herrn Privatdozent Dr. Luther zu grossem Dank verpflichtet.

Zur Theorie des Reststromes.

Von

Ugo Grassi.

(Aus dem Göttinger Institut für physikalische Chemie.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

§ 1. Im Jahre 1897[1]) hat unter der Leitung des Herrn Professors Nernst Dr. Salomon zum ersten Male die Theorie der Erscheinung des Reststroms in einer Kette vom Typus:

$$Ag - x\,AgNO_3;\ y\,KNO_3 - Ag$$

entwickelt, an deren Elektroden eine konstante Spannung angelegt wurde. Die ziffernmässige Berechnung der Resultate Salomons wurde späterhin durch eine Notiz[2]) des Prof. Jahn ein wenig geändert.

Salomons Resultate stimmten jedoch mit der richtigen Formel schlecht überein.

Während ich nun mit dieser Untersuchung beschäftigt war, erschien eine Arbeit des Herrn Cottrell[3]) über einen ähnlichen Gegenstand; meine Versuche zeigen, dass Cottrells Vermutung, wonach Salomon nicht den stationären Zustand abgewartet hätte, nicht zutrifft.

Cottrell kommt zu dem Resultate, dass Salomon seine Beobachtungen eine halbe Minute nach dem Schlusse des Stromkreises beendet haben muss. Dies erscheint um so unwahrscheinlicher, als die von Salomon beobachteten Stromstärken sich während fünf Minuten konstant erhielten.

§ 2. Ich habe bei meinen Versuchen meine Aufmerksamkeit auf eine mutmassliche Fehlerquelle gelenkt, von der die Anordnungen Salomons betroffen wurden. Er verwandte weite, offene Gefässe, und die Lage der Elektroden war immer vertikal.

Unter solchen Bedingungen konnten die verschieden dichten Schichten der Lösung nur in grosser Nähe der Elektroden in Ruhe bleiben.

Wie aus der Formel der zweiten Arbeit Salomons hervorgeht, schwankt die Konzentration des aktiven Salzes von c_1 an der Kathode

[1]) Diese Zeitschr. **24,** 54 (1897). [2]) Diese Zeitschr. **25,** 365 (1898).
[3]) Diese Zeitschr. **42,** 386 (1902).

bis zu $c_2 = c_1 + \alpha\Pi$ an der Anode, und die des inaktiven Salzes von $c_1' = c_1'' - c_1$ an der Kathode bis zu $c_2' = c_1' - \frac{\alpha\Pi}{2}$ an der Anode.

Daraus folgt, dass die Dichtigkeitsverschiedenheit der Lösung in hinreichender Annäherung ist:

$$\alpha\Pi\left(\pi - \frac{\pi'}{2}\right);$$

wobei π und π' die Molekulargewichte des aktiven, bezw. des inaktiven Elektrolyten sind.

Wenn man die Formel Salomons[1]) benutzt, so hat man eine Dichtigkeitsverschiedenheit, welche ausgedrückt wird durch:

$$2c_0 \times 1{\cdot}38 \times \frac{10^{\frac{E}{1.058}}}{10^{\frac{E}{1.058}} + 1}\left(\pi - \frac{\pi'}{2}\right).$$

Sie kann Beträge der dritten oder auch der zweiten Dezimale erreichen, und auch wenn sie nicht übermässig gross ist, kann sie doch die Bildung der vermuteten Konvektionsbewegungen erklären.

Fig. 1.

Versuche.

§ 3. In eine Glasröhre a war eine verschiebbare Röhre a' dicht eingepasst, welche unten durch eine Silberelektrode s geschlossen war, die ihrerseits mit der Röhre selbst durch Paraffin fest verbunden war. Am Boden von a war eine angeschliffene Röhre a'' angesetzt, die oben wie a' durch eine Silberelektrode geschlossen war. Die Füllung und die Einstellung der Elektroden auf die gewünschte Entfernung bot keinerlei Schwierigkeit. Nachdem das Gefäss gefüllt ist, lässt man es ungefähr eine Stunde in Ruhe, damit die verschiedenen Teile der Flüssigkeit einen Gleichgewichtszustand annehmen können.

Die Versuche bestanden in der Verwendung einer elektrischen Spannung an den Elektroden und in der Beobachtung der Stärke des die Kette durchfliessenden Stromes.

Die Beobachtungen der Intensität geschahen mit einem d'Arsonval-Spiegelgalvanometer, das eine Empfindlichkeit von ungefähr 2.10^{-9} Amp. besass.

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 370 (1898).

Die Empfindlichkeit wurde mit einem kleinen Widerstandskasten, der dem Galvanometer parallel eingeschaltet war, geändert. Die Aichung wurde zur grössern Vorsicht mehrere Male im Verlaufe eines Versuches wiederholt.

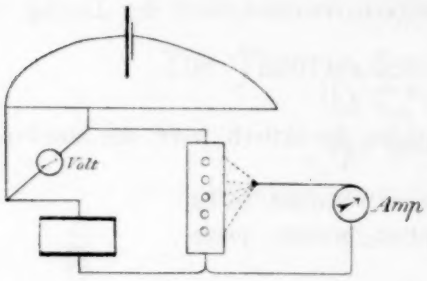


Fig. 2.

Die an den Elektroden verwendete Spannung wurde mit einem Voltmeter, das noch ungefähr 5.10^{-4} Volt zeigte, gemessen.

Die Anordnung ist unmittelbar aus der Fig. 2 ersichtlich.

Ich berichte ausführlich nur drei Versuche, welche nach der soeben beschriebenen Anordnung ausgeführt worden sind, und bei denen ebenso wie bei den Versuchen Salomons die elektrolytische Lösung aus $AgNO_3$, und KNO_3 im Überschuss, bestand.

Tabelle 1a.

t in Min.	I in Ampère	t in Min.	I in Ampère
KNO_3 = ges. Lös.	$q = 5{\cdot}71$	$E = 0{\cdot}125$	
$c_0 = 5.10^{-6}$	$l = 2{\cdot}8$	$\lim_{t=\infty} I = 2c_0 . 1{\cdot}38 \frac{q}{l} \frac{1 - e^{-\frac{E}{0{\cdot}058}}}{1 + e^{-\frac{E}{0{\cdot}058}}} = 27{\cdot}6.10^{-6}$.	
0′ 30″	$240 . 10^{-6}$	60′	$164 . 10^{-6}$
2 —	207 „	65	171 „
3 30	196 „	70	169 „
4 45	189 „	80	168 „
6 30	179 „	90	166 „
10 —	161 „	100	165 „
12 —	150 „	110	165 „
16 30	137 „	120	165 „
19	121 „	130	160 „
24	131 „	140	154 „
30	140 „	158	150 „
35	151 „	178	144 „
40	157 „	198	143 „
45	170 „	250	128 „
51	173 „		

Tabelle 1b.

KNO_3 = ges. Lös.		$q = 2{\cdot}3$	$E = 0{\cdot}125$
$c_0 = 5.10^{-6}$		$l = 3{\cdot}4$	$\lim_{t=\infty} I = 9{\cdot}4.10^{-6}$
1′	$79{\cdot}8 . 10^{-6}$	20′	$42{\cdot}3 . 10^{-6}$
4	60 „	30	40·2 „
10	50 „	40	38·1 „
50	37·5 „	180	36·5 „
75	43·7 „	210	40·3 „
90	46·5 „	250	39 „
150	42·3 „	280	40·1 „

Tabelle 1c.

t in Min.	I in Ampère	t in Min.	I in Ampère
KNO_3 = ges. Lös.		q = 0·63	E = 0·125
c_0 = 5·4.10^{-7}		l = 6·3	$\lim_{t=\infty} I$ =
1′ 15″	160 .10^{-7}	52′	67.10^{-7}
4 30	156 „	61	65 „
7 15	149 „	71	63 „
10 45	134 „	101	59 „
17 30	108 „	140	63 „
25	82 „	220	61 „
31	74 „	240	57 „
41	70·2 „	300	69 „

Tabelle 1a. Die Stromdichtigkeit nimmt in der ersten halben Stunde ab, nimmt in der Folge zu und nähert sich praktisch einem stationären Zustande. Die beobachtete Dichtigkeit ist sechsmal grösser als die berechnete.

Tabelle 1b. Weil l grösser als im vorhergehenden Falle ist, so entstehen die Konvektionsbewegungen nicht so leicht, und deshalb ist die Zeit, in welcher die Stromstärke abnimmt, länger als im vorigen Falle.

Tabelle 1c. Es wiederholen sich die vorigen Erscheinungen.

Experimente mit anderer Konzentration und mit verschiedenen elektromotorischen Kräften würden zu den obigen Daten nichts Neues hinzufügen. Ich halte es daher nicht für nötig, mich darüber wegen der grossen Ähnlichkeit mit den vorhergehenden weiter zu verbreiten.

Zu bemerken ist, dass bei allen Versuchen die Kathode unten gelegen war; anders zu arbeiten war nicht möglich, weil das Silber sich in feinen Blättchen abschied. Denn wenn die Kathode oben gelegen wäre, so würde sie, nach unten fallend, ihrerseits Konvektionsbewegungen erzeugt haben.

Wenn nun auch die vermutete Fehlerquelle der Salomonschen Untersuchungen durch die Form des Gefässes und durch die Lage der Elektroden vermindert wurde, so ist sie doch nicht ganz beseitigt, und das Gleichgewicht der Flüssigkeitsteilchen erwies sich als instabil. Es waren nämlich die weniger dichten Schichten unten, die dichtern oben.

§ 4. Da ich die Konvektionsbewegungen der Flüssigkeit gänzlich verhindern wollte, ohne die elektrische Erscheinung zu stören, so erschien es zweckmässig, die Flüssigkeitsteile mittels Kolloidstoffen erstarren zu machen. Auf Grund anderer Untersuchungen erwies sich Agar-Agar als zweckmässig hierzu.

Das im Handel in feinen Blättchenstangen erhältliche Agar-Agar wurde gereinigt:

1. durch neuntägiges Waschen in destilliertem Wasser, welches verschiedene Male erneuert wurde.

2. durch wiederholtes Filtrieren der Lösung durch eine dichte Baumwollenschicht.

Die kolloidal erstarrte Lösung erwies sich als ein wenig opalisierend, war dicht und elastisch; mit einer starken Beigabe von Kaliumnitrat erniedrigte sich ihr Schmelzpunkt bedeutend, so dass eine leichte Erhitzung sie so flüssig machte, dass die Gefässe gefüllt werden konnten.

Die Resultate eines nach dieser Methode veranstalteten Versuches sind in der folgenden Tabelle 2 verzeichnet.

Tabelle 2.

t in Min.	I in Ampère	t in Min.	I in Ampère
KNO_3 =	$q = 5{\cdot}71$	$E = 0{\cdot}184$	
$c_0 = 6{\cdot}6.10^{-6}$	$l = 0{\cdot}73$	$\lim_{t=\infty} I_{ber.} = 142{\cdot}5.10^{-6}$	
0′ 30″	591.10^{-6}	80′	159.10^{-6}
2	477 „	95	155 „
5	400 „	110	151 „
10	339 „	125	147 „
15	303 „	175	145 „
20	276 „	210	143 „
25	255 „	240	141 „
30 30″	235·5 „	265	140·2 „
35	222 „	290	139·4 „
45	197 „	324	140·5 „
55	181 „	347	140·0 „
65	170 „	450	140·1 „
		1260	140·0 „

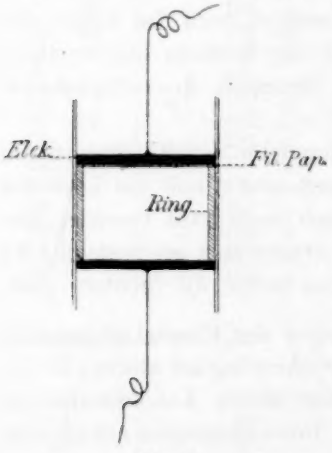


Fig. 3.

Da diese Resultate mit der Theorie genügend übereinstimmen, so scheint es mir, dass meine Annahme von der Fehlerquelle der Salomonschen Versuche bestätigt ist. Der Versuch liefert weiter aber auch einen indirekten Beweis betreffs der Eigenschaft der Kolloidstoffe: die Erscheinungen der elektrolytischen Diffusion nicht merkbar zu stören.

Andere Versuche habe ich in einer hiervon abweichenden Weise angestellt. Ich habe nämlich die Kathode oben angebracht, indem ich das Abfallen des elektrolytischen Niederschlages mittels einer feinen Membran aus sehr reinem Filtrierpapier verhinderte. Wie man aus der Fig. 3 sieht, wurde die Membran an der Kathode mit-

tels eines zwischen die beiden Elektroden gepressten Glasringes festgehalten.

Die folgenden Tabellen geben die Resultate der mit solchen Vorrichtungen angestellten Versuche:

Tabelle 3.

t in Min.	I in Ampère	t in Min.	I in Ampère
KNO_3 = ges. Lös.		$l = 0{\cdot}9$	$E = 0{\cdot}098$
$c_0 = 0{\cdot}71 . 10^{-5}$		$q = 1{\cdot}9$	$\lim I = 35{\cdot}3 . 10^{-6}$
30″	$194 . 10^{-6}$	80′	$50 . 10^{-6}$
1′ 15	149 „	95	48 „
2 15	132 „	110	46 „
5	120 „	170	38 „
10 5	101 „	250	33 „
15	92 „	270	32 „
26	79 „	310	31 „
35	70 „	370	30·5 „
45	64 „	490	„
55	58 „	1270	29 „
65	54 „		
KNO_3 = ges. Lös.		$l = 0{\cdot}55$	$E = 0{\cdot}184$
$c_0 = 1{\cdot}8 . 10^{-5}$		$q = 1{\cdot}76$	$\lim I = 15{\cdot}9 . 10^{-5}$
15″	$266 . 10^{-5}$	15′	$28{\cdot}1 . 10^{-5}$
30	175 „	20	23·6 „
45	136·8 „	25	20·5 „
1′ 0	115·5 „	30	19·0 „
1 15	101·8 „	40	17·5 „
1 30	92·7 „	50	16·7 „
2	81·3 „	60	16·1 „
3	61·6 „	75	15·8 „
4	54·7 „	90	15·7 „
5	48·6 „	120	15·5 „
7	41·2 „	180	15·6 „
10	33·6 „	240	15·2 „
KNO_3 = ges. Lös.		$l = 0{\cdot}45$	$E = 0{\cdot}97$
$c_0 = 1{\cdot}2 . 10^{-5}$		$q = 1{\cdot}76$	$\lim I = 12{\cdot}8$
15″	$62{\cdot}32 . 10^{-5}$	15′	$17{\cdot}5 . 10^{-5}$
30	51·1 „	25	14·4 „
45	45·6 „	40	12·9 „
1′	42·6 „	55	12·58 „
1 30	39·5 „	70	12·27 „
2	35·2 „	85	12·16 „
3	31·9 „	90	12·15 „
5	26·6 „	160	12·14 „
10	21·1 „	190	12·15 „

Während im ersten Falle mit gewöhnlichem Filtrierpapier operiert wurde, und sich Werte ergeben, die etwas niedriger als die berechneten sind, stimmen die beiden andern Versuche, welche mit sehr feinem und reinem Filtrierpapier ausgeführt wurden (wie man es bei chemischen Analysen benutzt), gut mit der Berechnung überein.

Das bisher Gesagte bezieht sich auf den stationären Zustand, für welchen die Nernst-Salomonsche Formel gilt.

Für das von Weber zuerst angenommene, von Herrn Cottrell weiter ausgeführte Gesetz, nach welchem die Stromstärke wechselt[1]), habe ich bei meinen Versuchen eine genaue Bestätigung nicht gefunden. Es kann aber sein, dass hierbei die poröse Schicht des Filtrierpapiers an der Elektrode von Einfluss ist.

§ 5. Es scheint mir sodann nützlich zu bemerken, dass man möglicherweise zu interessanten Resultaten bezüglich der innern Reibung der Flüssigkeiten kommen könnte, dadurch, dass man in der Flüssigkeit Bewegungen erzeugt, welche einer oder der andern der Elektroden parallel sind. Man würde in der Tat eine Kenntnis der Grössenordnung und vielleicht auch der Dicke der Lösungsschicht selbst, welche trotz der Bewegung an den Elektroden haften bleibt, erhalten.

Einige vorläufige nach dieser Richtung hin angestellte Versuche haben mir die Möglichkeit solcher Beobachtungen gezeigt; in der Tat wechselt die Stromdichtigkeit wenn auch nicht viel, so doch in merklicher und messbarer Weise mit der Stärke der Bewegung. Entscheidende Versuche werden erst der Gegenstand einer spätern Mitteilung sein können.

Zusammenfassung.

Die vorigen Beobachtungen führen mich zu der Bestätigung der Nernst-Salomonschen Formel für die Intensität des Reststromes, wenn man, im Gegensatze zu den Messungen Salomons, Störungen durch Konvektion ausschliesst. Die Wichtigkeit der Beobachtungen sowohl in der nichtstationären, wie in der stationären Zeit ist gleichfalls bestätigt, obwohl ich für das Gesetz der Variation, welches Cottrell in seiner Arbeit angibt, keine Bestätigung erhalten habe.

Diese Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut zu Göttingen ausgeführt, und ich bin sehr dankbar für die Anleitung, welche mir in liebenswürdigster Weise von seiten des Herrn Professors Nernst zu teil wurde.

[1]) Diese Zeitschr. **42**, 398, Formel (15) und 416, Formel (19) (1902).

Über die Wirkung anorganischer Verbindungen auf das Drehvermögen der Chinasäure.

Von

E. Rimbach und **Ph. Schneider.**

Die auffälligen Drehungssteigerungen, welche in wässrigen Lösungen aktiver hydroxylierter Säuren nach Zusatz gewisser anorganischer Salze auftreten, sind öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen. So hat, um nur die wichtigsten Arbeiten dieser Art herauszugreifen, Biot[1]) als erster das System, Weinsäure—Borsäure—Wasser polarimetrisch in mustergültiger Weise studiert, Gernez[2]) dann den Einfluss der molybdän- und wolframsauren Alkalien auf die Drehung der Wein- und Äpfelsäure ausführlich festgestellt, Walden[3]) endlich in der alkalischen Uranylsalzlösung ein bei keiner hydroxylhaltigen Säure versagendes, stark drehungssteigerndes Mittel aufgefunden. Über die Natur der in den betreffenden Lösungen von Weinsäure und Äpfelsäure anzunehmenden komplexen Verbindungen brachten neuerdings die Arbeiten von Rosenheim und Itzig[4]), sowie von Itzig[5]) dankenswerte Aufklärung. Es fehlt jedoch noch an einer systematischen Prüfung der Frage, welche anorganischen Substanzen überhaupt wohl im stande seien, bedeutendere Verschiebungen des Drehungsvermögens einer hydroxylierten Säure hervorzubringen. Nachstehend sind eine Reihe nach dieser Richtung hin angestellter Versuche beschrieben, in welchen zahlreiche, den verschiedenen Familien des periodischen Systems angehörende anorganische Körper zur Einwirkung auf Chinasäure gelangten.

Die Benutzung gerade der Chinasäure zu diesem Zwecke empfahl sich aus verschiedenen Gründen. Einmal sind derartige Messungen an Chinasäure bis jetzt nur in spärlichem Masse angestellt, so dass eine

[1]) Mém. de l'Acad. **16,** 229. — Ann. Chim. Phys. (3) **11,** 82 (1844); **29,** 341. 430 (1850); **59,** 229 (1860).

[2]) Compt. rend. **104, 105, 106, 108, 110, 111, 112.**

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **30,** 2889 (1897).

[4]) Ber. d. d chem. Ges. **32,** 3424 (1899); **33,** 707 (1900).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 1372. 2391. 3822 (1901).

Erweiterung des Beobachtungsmaterials erwünscht war. Auch konnte der Umstand, dass die Chinasäure, $(HO)_4.C_6H_7.CO_2H$, in ihrer Molekel vier alkoholische Hydroxylgruppen führt — gegenüber der einen, bez. den zwei derartigen Gruppen der bis jetzt meist angewendeten Äpfel-, bez. Weinsäure — vielleicht Aufschluss darüber geben, ob und wie die Grösse der durch die verschiedenen anorganischen Stoffe hervorgerufenen Drehungsänderungen von der Zahl der alkoholischen Gruppen abhängt.

Hierzu kommt noch eine für den vorliegenden Zweck wertvolle Eigentümlichkeit der Chinasäure. Sie ist eine schwache Säure[1]), in ihrer wässrigen Lösung werden also notwendig durch Verdünnung oder Neutralisation starke Verschiebungen der Konzentration des aktiven Säureions eintreten. Im Drehungswert der Chinasäure gelangen jedoch solche Änderungen fast gar nicht zum Ausdruck: die elektrisch neutrale Chinasäuremolekel zeigt beinahe dieselbe Drehung wie das Chinasäureion.

Nach den Untersuchungen Eykmans[2]) bleibt nämlich in wässrigen Lösungen von Chinasäure der Wert $[\alpha]_D^{18°}$ in stärkern Konzentrationen ($c = 9$ bis 53) fast konstant $-43{\cdot}8$ bis $-43{\cdot}9$; in schwächern Konzentrationen sinkt die Drehung stetig mit steigender Verdünnung, jedoch nur um ein geringes. Und Oudemans[3]) fand bei Messungen an verdünnten Kalium-Natrium-Ammoniumchinatlösungen, in denen ja ein praktisch vollständiger elektrolytischer Zerfall der Salzmolekel anzunehmen ist, die auf Chinasäure berechnete spezifische Drehung dieser verschiedenen Salze fast gleich, und zwar zu $-48°$ bis $-49°$, während wässrige Chinasäurelösung gleicher Konzentration ihm im Mittel $-46°$ geliefert hatte. Auch änderte sich die Drehung der Alkalichinatlösungen in kaum nachweisbarem Grade, nur um einige Zehntelgrade, wenn die betreffende Lösung noch obendrein mit einer bis zwei Molekeln überschüssigen freien Alkalis ($NaOH$, KOH, NH_4OH) versetzt, also ihre Dissociation zurückgedrängt wurde. Einige an den von uns benutzten Präparaten erhaltene Zahlen, deren Mitteilung zugleich die Reinheit des verwendeten Materials belegen mag, bestätigen diese Wahrnehmungen.

[1]) Aus den Leitfähigkeitsmessungen Eykmans (Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1298) lässt sich berechnen, dass dieselbe in wässrigen Lösungen von der Konzentration 2·44, also einer den zu den polarimetrischen Bestimmungen verwendeten Lösungen nahestehenden Konzentration, zu 4·6% in ihre Ionen zerfallen ist. Erst bei sehr starker, für Drehungsmessungen nicht mehr in Betracht kommender Verdünnung ($c = 0{\cdot}01$) beträgt der prozentuale Dissociationsgrad 51·5%.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1297 (1891).

[3]) Rec. trav. ch. Pays-Bas **4**, 170.

	I.	II.		III.	
		g Chinasäure in 100 ccm:			2·100
c	1·920	1·920	9·096	2·100	+ 20 ccm $^1/_1$-n. $NaOH$
		Ablenkungswinkel für $l = 2$ dm:			
α_D^{20}	— 1·65°	— 1·66	— 7·92	— 1·81	— 1·86°
$[\alpha]_D^{20}$	— 43·0°	— 43·3	— 43·5°	— 43·1°	— 44·3°

Diese Unempfindlichkeit der Drehung wässriger Chinasäurelösungen gegenüber Verschiebungen des elektrolytischen Dissociationszustandes — im Gegensatz zu Weinsäure und Äpfelsäure, bei welchen in Lösungen mittlerer Konzentration der Übergang in die Salzbindung die Drehung um ca. das Dreifache, bezw. Fünffache steigert, und ein Überschuss freien Alkalis dieselbe weiter noch sehr erheblich beeinflusst — ist für unsere Zwecke sehr vorteilhaft. Bei der Deutung der nach dem Salzzusatz zu beobachtenden Drehungsänderungen fallen dadurch manche Komplikationen weg, und diese Änderungen können im grossen und ganzen spezifischen Wirkungen der verwendeten Salze zugeschrieben werden.

Die Anordnung der im nachstehenden beschriebenen Versuche erfolgte so, dass eine gewogene Menge Säure, bezw. anorganischer Zusatzsubstanz in einem Kölbchen bei 20° zu 50 ccm gelöst und bei gleicher Temperatur (± 0·10°) in einer Wasserbadröhre die Drehung der entstandenen Flüssigkeit für Natriumlicht bestimmt wurde. Hierzu diente ein mit dreiteiligem Polarisator ausgestatteter Lippichscher Halbschattenapparat, dessen Kreisteilung $^1/_{100}$° ablesen liess. Da die angegebenen Winkelwerte das Mittel aus je 10 Ablesungen darstellen, so erscheint die Sicherheit derselben auf ± 0·01° verbürgt. Die verwendete Chinasäure war wasserfrei.

Chinasäure und Molybdänverbindungen.

Zunächst gelangte die Einwirkung von Molybdänverbindungen auf Chinasäure zur genauern Untersuchung, weil nach den Gernezschen Messungen an Äpfelsäure und Weinsäure gerade die Molybdate auffallend hohe Drehungsänderungen bewirkt hatten. Angewendet wurden zu diesem Zweck:

Ammoniumparamolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$
Natriummolybdat, $Na_2MoO_4 + 2H_2O$,

zum Teil für sich, zum Teil unter Zusatz bestimmter Mengen Natriumhydroxyd. Bessern Vergleichs halber finden sich in den nachfolgenden Tafeln die betreffenden Salzmengen gleichzeitig auf Mole wasserfreier

MoO_3 umgerechnet, hieraus ergibt sich dann das Molekularverhältnis Chinasäure: MoO_3, bezw. $NaOH$.

Ammoniumparamolybdat.

Nr.	In 100 ccm Lösung				$^1/_1$-n. $NaOH$	Molekularverhältnis $C_7H_{12}O_6 : MoO_3 : NaOH$	α_D^{20} für l = 2 dm	$[\alpha]_D^{20°}$
	$C_7H_{12}O_6$		$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$					
	g	Mole	g	= Mole MoO_3	ccm			
1	2·1	1/91	—	—		—	—	— 1·81°	— 43·1°
2	2·1	1/91	0·352	1/500	—	1 : 0·182 : 0	— 2·29	— 54·6
3	—	—	0·704	2/500	—	1 : 0·364 : 0	— 2·72	— 64·7
4	—	—	1·056	3/500	—	1 : 0·546 : 0	— 2·82	— 67·0*
5	—	—	1·408	4/500	—	1 : 0·728 : 0	— 2·81	— 66·9
6	—	—	1·760	1/100	—	1 : 0·910 : 0	— 2·76	— 65·8
7	—	—	2·112	6/500	—	1 : 1·092 : 0	— 2·82	— 67·1
8	—	—	2·816	8/500	—	1 : 1·456 : 0	— 2·85	— 67·8
9	—	—	3·520	2/100	—	1 : 1·82 : 0	— 2·98	— 70·9
10	—	—	7·041	4/100	—	1 : 3·64 : 0	— 3·10	— 73·8
11	—	—	8·80	5/100	—	1 : 4·55 : 0	— 3·13	— 74·6*
12	—	—	10·56	6/100	—	1 : 5·46 : 0	— 3·12	— 74·2
13	—	—	12·32	7/100	—	1 : 6·37 : 0	— 3·11	— 74·1
14	—	—	14·18	8/100	—	1 : 7·28 : 0	— 3·11	— 74·1
15	—	—	17·16	10/100	—	1 : 9·10 : 0	— 3·09	— 73·5
16	—	—	21·22	12/100	—	1 : 10·92 : 0	— 3·06	— 72·8
17	—	—	4·50	0·284	11	1 : 0·258 : 1	— 2·29	— 54·4
18	—	—	1·00	0·568	11	1 : 0·516 : 1	— 2·68	— 63·9
19	6·3	3/91	3·00	1·704	33	1 : 0·516 : 1	— 8·03	— 63·7
20	2·1	1/91	1·00	0·568	20	1 : 0·516 : 1·8	— 1·87	— 44·4

Die Zahlen erweisen unmittelbar, dass ein Zusatz von Ammoniumparamolybdat, gerade wie bei Weinsäure und Äpfelsäure, auch bei der Chinasäure eine beträchtliche Erhöhung der Drehung zu Wege bringt. Zwei Maxima der Drehung treten bei steigendem Salzzusatz auf; dass hier keine Versuchsfehler mitspielten, zeigten uns mehrfache Wiederholungen der Messungen. Setzt man dem Gemisch freies Alkali hinzu, so wird die Drehung, solange der Alkalizusatz zur Absättigung der Chinasäure eben ausreicht, dadurch etwas herabgedrückt; steigert man die Menge des Alkalis jedoch dann auf etwa das Doppelte dieser Menge, so verschwindet die Wirkung des Ammoniummolybdats vollständig, und das Gemisch dreht genau ebenso stark, wie eine reine alkalisch gemachte Natriumchinatlösung (vergl. S. 469).

Ähnliche Verhältnisse ergeben sich, wenn statt des Ammoniumparamolybdats Natriummolybdat verwendet wird.

Auch hier bildet sich bei steigendem Zusatz des Salzes ein Drehungsmaximum aus; im Gegensatz zum Verhalten des sauren Paramolybdats genügt jedoch hier beim neutralen Molybdat bereits ein zur Absättigung der Chinasäure ausreichender Alkalizusatz, um die ur-

sprüngliche drehungssteigernde Wirkung des Molybdänsalzes völlig aufzuheben.

Natriummolybdat.

Nr	In 100 ccm Lösung				$^1/_1$-n. $NaOH$	Molekularverhältnis $C_7H_{12}O_6 : MoO_3 : NaOH$			α_D^{20} für l = 2 dm	$[\alpha]_D^{20°}$
	$C_7H_{12}O_6$ g	Mole	$Na_2MoO_4 + 2aq$ g	= Mole MoO_3	ccm					
1	2·1	1/91	—	—	—	—	—	—	— 1·81°	— 43·1°
2	2·1	1/91	0·6052	1/400	—	1	: 0·228	: 0	— 2·60	— 61·9
3	—	—	1·2104	1/200	—	1	: 0·455	: 0	— 3·13	— 74·4
4	—	—	1·8156	3/400	—	1	: 0·683	: 0	— 3·21	— 76·1
5	—	—	2·4213	1/100	—	1	: 0·910	: 0	— 3·24	— 77·4*
6	—	—	3·6312	3/200	—	1	: 1·365	: 0	— 3·15	— 75·0
7	—	—	0·6052	1/400	11	1	: 0·228	: 1	— 1·87	—44·4
8	—	—	1·2104	1/200	20	1	: 0·455	: 1·8	— 1·86	—44·3

Ein analoges Verhalten, fast völlige Unwirksamkeit neutraler Molybdate gegenüber neutralen Tartraten haben Itzig[1]) und vor ihm Long[2]) beobachtet, ebenso konnte auch von ersterm die Wirksamkeit von Ammoniumparamolybdat gegenüber weinsauren Neutralsalzen festgestellt werden.

Neutrale Malate erleiden allerdings auch durch neutrales Natriummolybdat eine kleine Drehungsänderung[3]), dieselbe ist jedoch minimal gegenüber den immensen Drehungssteigerungen, die bei freier Äpfelsäure oder sauren Malaten durch Molybdate hervorgebracht werden. Es scheint also allgemein zur Erzielung einer wesentlichen Drehungsänderung aktiver Oxysäuren oder ihrer Verbindungen durch Molybdate das Vorhandensein einer gewissen Menge Wasserstoffion in der Lösung unbedingt erforderlich.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Chinasäuremolybdatmischungen am Punkte ihres Drehungsmaximums mit den entsprechenden Messungen von Gernez an Weinsäure und Äpfelsäure, so findet sich, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt, dass auf Zusatz von Na_2MoO_4 bei allen drei Säuren gleichmässig die höchste Drehung dann eintritt, wenn auf je ein Mol aktiver Säure ein Mol Salz, d. h. je ein Mol MoO_3, bezw. Na_2O in der Lösung vorhanden sind, bei Verwendung des sauren Ammoniummolybdats hingegen bestehen bei allen drei Säuren am Maximalpunkte einfache Molekularverhältnisse lediglich zwischen aktiver Säure und Ammonium. —

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1376 (1901).
[2]) Sill. Americ. Journ. (3) **36**, 351 (1888).
[3]) Itzig, loc. cit. 2401.

	Na_2MoO_4		$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	
	Drehungsmaximum	Molekularverhältnis Säure : MoO_3 : Na	Drehungsmaximum	Molekularverhältnis Säure : MoO_3 : NH_4
Äpfelsäure	+ 142·5°	1 : 1 : 2	+ 740°	1 : 3·5 : 3
Weinsäure	+ 517	1 : 1 : 2	+ 781	1 : 2·33 : 2
Chinasäure	— 77·4	1 : 1 : 2	— 74·6	1 : 4·55 : 4

Zur Feststellung der drehungssteigernden Kraft freier Molybdänsäure vereinigte man schliesslich noch gewogene Mengen einer hydratischen Molybdänsäure, deren Gehalt an MoO_3 bestimmt war, — wasserfreie Molybdänsäure löste sich nicht — mit Chinasäurelösung durch gelindes Erwärmen. Auch von dieser hydratischen Säure blieb die Löslichkeit immerhin eine beschränkte, zudem färbten sich die Gemische stark infolge geringfügiger Reduktionsvorgänge. Ein Zusatz von Spuren Wasserstoffsuperoxyd (einige Milligramme der gewöhnlichen Lösung genügten) bewirkte jedoch leicht völlige Farblosigkeit.

H_2MoO_4.

In 100 ccm Lösung				Molekularverhältnis	$\alpha_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{20°}$
$C_7H_{12}O_6$		MoO_3 + aq.			für $l = 2$ dm	
g	Mole	g	Mol. MoO_3	$C_7H_{12}O_6 : MoO_3$		
2·1	1/91	—	—	1 : 0	— 1·81°	— 43·1°
3·84	2/100	0·221	1/700	1 : 0·071	— 3·61	— 47·5
—	—	0·442	2/700	1 : 0·142	— 3·85	— 50·6
—	—	0·884	4/700	1 : 0·284	— 4·36	— 57·9
—	—	1·55	1/100	1 : 0·500	— 4·55	— 59·9

Die durch eine und dieselbe Menge Molybdänsäure hervorgebrachte Drehungssteigerung ist demnach geringer, wenn die Säure frei, als wenn sie in Form des Natrium- oder Ammoniummolybdats zur Verwendung gelangt.

Chinasäure und Wolframverbindungen.

An obige Beobachtungen mögen sich einige mit Wolframverbindungen, den nächsten Verwandten der Molybdate, angestellte Messungen anschliessen. Benutzt wurde hierzu wasserfreies Kaliumwolframat.

Die durch Kaliumwolframat hervorgebrachte Drehungssteigerung ist geringer als die durch Molybdate bewirkte. Ein Maximum tritt auf, jedoch ohne dass die Lösung an diesem Punkte eine Zusammensetzung von einfachen molekularen Verhältnissen zeigte. Sättigt man die Chinasäure ab, so fällt die Drehung, ähnlich wie bei den Molybdaten, fast auf die Höhe der Drehung der einfachen Chinatlösung, um auch bei

weiterm Zusatz von Alkali konstant zu bleiben. Ähnliches beobachtete Long[1]) an einem neutralen Tartratwolframatgemisch. —

Kaliumwolframat K_2WO_4.

Nr.	In 100 ccm Lösung: $C_7H_{12}O_6$ g	$C_7H_{12}O_6$ Mole	K_2WO_4 g	K_2WO_4 Mole WO_3	$^1/_1$-n. $NaOH$ ccm	Molekularverhältnis $C_7H_{12}O_6 : WO_3 : NaOH$	$\alpha_D^{20°}$ für $l = 2$ dm	$[\alpha]_D^{20°}$
1	2·1	1/91	—	—	—	— — —	— 1·81°	— 43·1°
2	2·1	1/91	0·404	1/800	—	1 : 0·114 : 0	— 1·97	— 46·9
3	„	„	0·808	1/400	—	1 : 0·228 : 0	— 2·08	— 49·5
4	„	„	1·616	1/200	—	1 : 0·455 : 0	— 2·40	— 57·1
5	„	„	2·424	3/400	—	1 : 0·683 : 0	— 2·47	— 58·9*
6	„	„	3·232	1/100	—	1 : 0·910 : 0	— 2·38	— 56·7
7	„	„	4·848	3/200	—	1 : 1·365 : 0	— 2·31	— 55·0
8	„	„	0·404	1/800	10	1 : 0·114 : 0·91	— 1·93	— 46·0
9	„	„	0·808	1/400	10	1 : 0·228 : 0·91	— 1·96	— 46·6
10	„	„	1·616	1/200	11	1 : 0·455 : 1	— 1·90	— 45·2
11	„	„	2·424	3/400	11	1 : 0·683 : 1	— 1·92	— 45·8
12	„	„	3·232	1/100	11	1 : 0·910 : 1	— 1·93	— 45·9
13	„	„	0·808	1/400	20	1 : 0·228 : 1·8	— 1·93	— 45·9

Was die Wirkung der Wolframsäure in Form einer komplexen Säure anlangt, so ergaben sich unter Verwendung von Phosphorwolframsäure folgende Zahlen.

Phosphorwolframsäure $P_2O_5(WO_3)_{24} + 50$aq.

Nr.	In 100 ccm Lösung: $C_7H_{12}O_6$ g	$C_7H_{12}O_6$ Mole	$P_2O_5(WO_3)_{24} + 50$aq. g	= Mole WO_3	$^1/_1$-n. $NaOH$ ccm	Molekularverhältnis $C_7H_{12}O_6 : WO_3 : NaOH$	$\alpha_D^{20°}$ für $l = 2$ dm	$[\alpha]_D^{20°}$
1	1·92	1 100	—	—	—	— — —	— 1·65°	— 43·0°
2	1·92	1 100	2·75	1/100	—	1 : 1 : 0	— 1·73	— 45·1
3	„	„	5·50	2/100	—	1 : 2 : 0	— 1·79	— 46·6
4	„	„	2·75	1/100	16	1 : 1 : 1·6	— 2·29	— 59·6
5	„	„	5·50	2·100	40	1 : 2 : 4	— 2·18	— 56·7

Die benutzte Phosphorwolframsäure, nach der Vorschrift von Drechsel[2]) dargestellt, war gut kristallisiert und besass die angegebene Zusammensetzung. Die Wirkung der freien komplexen Säure ist sehr gering; beim teilweisen Absättigen des sauren Gemisches stellen sich Drehungswerte ein, die den mit einfachem Wolframat erhaltenen nahe kommen. Ein bedeutenderer spezifischer Einfluss des komplexen Wolframsalzes ist daher nicht zu konstatieren.

[1]) Sill. Americ. Journ. (3) **36, 351** (1888).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **20, 1452** (1887).

Chinasäure und Uranverbindungen.

In neuerer Zeit hat, wie bereits eingangs erwähnt, Walden beobachtet, dass eine ähnlich abnorme Steigerung des Drehungsvermögens optisch aktiver Oxysäuren, wie sie Molybdän- und Wolframverbindungen bewirken, auch durch Verbindungen des diesen beiden Elementen im periodischen System unmittelbar sich anschliessenden Urans hervorgerufen wird. Im Nachstehenden ist nun dieser Einfluss des Uranylnitrats auf Chinasäure näher untersucht worden; einige orientierende Messungen nach dieser Richtung waren bereits von Walden ausgeführt.

Uranylnitrat, $UO_2.(NO_3)_2 + 6aq$.

Nr.	In 100 ccm Lösung				$^1/_1$-n. $NaOH$	Molekularverhältnis $C_7H_{12}O_6 : UO_2 : NaOH$	$a_D^{20°}$ für l = 2 dm	$[a]_D^{20°}$
	$C_7H_{12}O_6$		$UO_2.(NO_3)_2 + 6aq$					
	g	Mole	g	Mole UO_2	ccm			
1	1·92	1/100	—	—	—	—	— 1·65°	— 43·0°
2	1·92	1/100	1·26	1/400	—	1 : 0·25 : 0	— 1·80	— 46·9
3	„	„	2·52	1/200	—	1 : 0·50 : 0	— 1·90	— 49·4
4	„	„	5·04	1/100	—	1 : 1 : 0	— 1·96	— 51·0
5	„	„	7·56	3/200	—	1 : 1·5 : 0	— 2·06	— 53·6
6	„	„	10·08	2/100	—	1 : 2 : 0	— 2·15	— 56·0
7	„	„	15·12	3/100	—	1 : 3 : 0	— 2·26	— 58·8
8	„	„	20·16	4/100	—	1 : 4 : 0	— 2·27	— 59·1
9	1·92	1/100	5·04	1/100	—	1 : 1 : 0	— 1·96	— 51·0
10	„	„	„	„	2	1 : 1 : 0·2	— 2·11	— 54·9
11	„	„	„	„	4	1 : 1 : 0·4	— 2·25	— 58·6
12	„	„	„	„	6	1 : 1 : 0·6	— 2·39	— 62·2
13	„	„	„	„	8	1 : 1 : 0·8	— 2·56	— 65·5
14	„	„	„	„	10	1 : 1 : 1	— 2·60	— 67·7
15	3·78	ca. 2/100	9·099	ca. 2/100	19	1 : 1 : 1	— 5·07	— 67·1
16	3·69	ca. 2/100	8·913	ca. 2/100	23	1 : 1 : 1·2	— 4·98	— 67·4
17	1·92	1/100	5·04	1/100	14	1 : 1 : 1·4	— 2·60	— 67·8
18	3·69	ca. 2/100	8·89	ca. 2/100	27	1 : 1 : 1·4	— 4·97	— 67·4
19	1·92	1/100	5·04	1/100	16	1 : 1 : 1·6	— 2·61	— 67·9
20	„	„	„	„	20	1 : 1 : 2	— 2·75	— 71·7
21	„	„	„	„	30	1 : 1 : 3	— 3·43	— 89·2
22	„	„	„	„	40	1 : 1 : 4	— 3·90	—101·6*
23	„	„	„	„	50	1 : 1 : 5	— 3·81	— 99·1
24	„	„	„	„	100	1 : 1 : 10	— 3·26	— 85·0
25	„	„	10·08	2/100	40	1 : 2 : 4	— 4·10	—106·9
26	„	„	20·16	4/100	50	1 : 4 : 5	— 3·57	— 92·9

Die Einwirkung von reinem Uranylnitrat auf freie Chinasäure verläuft hiernach so, dass eine allmähliche Steigerung des Salzgehaltes auch ein stetes Wachsen der Drehung hervorruft, ohne dass ein Maximalpunkt aufträte.

Diese Drehungssteigerung lässt sich, wie bereits Walden hervorhob, durch Zusatz von Alkali bedeutend verstärken. Die Wirkungsweise der Uranylverbindung steht daher im Gegensatz zu derjenigen

der Molybdate und Wolframate; bei diesen vernichtet, wie oben dargetan wurde, die geringste Menge überschüssigen Alkalis die drehungsteigernde Wirkung sofort. Das Maximum der Drehung für das Molekularverhältnis 1 Chinasäure : 1 UO_2 tritt bei Zusatz von 4 Mol. Alkali ein. Zum gleichen Resultate gelangte Walden bei seinen Messungen an Oxydikarbonsäuren, und er formuliert dies Ergebnis so, dass das Maximum der Drehung stets dann eintrete, wenn die zur Neutralisation der Karboxylgruppen sowie der mit dem Uranylrest verbundenen Salpetersäuremenge erforderlichen Quantitäten Alkali, d. h. 4 Mole *NaOH* in der Lösung vorhanden seien. Bei der einbasischen Chinasäure müsste diese vollständige Absättigung nun bereits durch drei Mole Natriumhydroxyd vollzogen sein. Wie obige Zahlen lehren, wird aber auch in diesem Falle die Maximaldrehung erst bei vier Molen Alkali erreicht, und es scheint demnach ein Zusammenhang zwischen Drehungsmaximum und Vollständigkeit der Absättigung der Säuregruppen durch Alkali im Waldenschen Sinne doch nicht allgemein zu bestehen.

Setzt man über den Betrag von vier Molen hinaus Alkali hinzu, so sinkt die Drehung wieder. Eine weitere Steigerung kann noch durch relative Vermehrung des Uransalzes hervorgerufen werden, ein stärkerer Alkalizusatz war bei diesen Lösungen mit höherm Urangehalt (Lösung 25 und 26) jedoch nicht mehr angängig, da sich dann unlösliche Fällungen bildeten. Die Chinasäure ist also nur bis zu einem gewissen Grade im stande, das Uransalz zu einer komplexen, durch Natriumhydroxyd nicht zerleglichen Verbindung zu binden; steigt der Urangehalt über diese Grenze hinaus, so fällt die überschüssig zugesetzte Natronlauge in gewöhnlicher Weise Natriumuranat.

Eine Vergleichung des Einflusses der bis jetzt behandelten stark drehungssteigernden Mittel gegenüber den drei durch die Zahl ihrer alkoholischen Hydroxyle voneinander abweichenden Oxykarbonsäuren Äpfelsäure, Weinsäure, Chinasäure führt zu einem immerhin bemerkenswerten Ergebnis.

	Äpfelsäure $[\alpha]_D$	*Weinsäure* $[\alpha]_D$	*Chinasäure* $[\alpha]_D$
Reine Säure	− 2°	+ 13·2	− 43·1
nach Zusatz von:			
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	+ 105	+ 334	− 65·8
Na_2MoO_4	+ 143	+ 517	− 77
K_2WO_4	− 60	+ 327	− 57
$UO_2(NO_3)_2$ (+ 4 Mol *NaOH*)	− 475	+ 265	− 102

Die angeführten Drehungen, für Weinsäure und Äpfelsäure den Gernezschen und Waldenschen Messungen entnommen, gelten für Mischungen, die auf ein Mol aktiver Säure je ein Mol MoO_3, bezw. WO_3 und UO_3 enthalten, da die Existenz nach diesen Verhältnissen zusammengesetzter komplexer Verbindungen wohl bei allen drei Säuren sicher anzunehmen ist[1]). Die relative, durch die Komplexbildung hervorgebrachte Drehungssteigerung, d. h. das Verhältnis zwischen Drehung des Gemisches und Anfangsdrehung der reinen Säure, sinkt nun bei allen drehungssteigernden Mitteln ihrem absoluten Werte nach gleichmässig in der Reihenfolge Äpfelsäure, Weinsäure, Chinasäure, also mit der Zunahme der hydroxylischen Gruppen in der aktiven Säure. Dieselbe Regelmässigkeit finden wir später bei der Einwirkung der Zirkonverbindungen wieder; ob aber zwischen der Anzahl der alkoholischen Hydroxyle in der aktiven Säure und der Drehung des Komplexes tatsächlich ein ursächlicher Zusammenhang besteht, muss vorläufig dahin gestellt bleiben.

Analog der bis jetzt behandelten Reihe *Mo*, *W*, *U* wurden dann die Wirkungen der gleichfalls einer Vertikalkolumne des periodischen Systems angehörigen Elemente, *Ti*, *Zr*, *Ce*, *Th*, einer genauern Untersuchung unterzogen. Von Verbindungen derselben benutzte man zuvörderst die freie Titansäure.

Chinasäure und Titansäure.

Da wasserfreie Titansäure sich, wie von vornherein anzunehmen war, als unlöslich in Chinasäurelösung erwies, so wurde Titansäurehydrat angewendet. Das letztere war hergestellt aus reinem Titanchlorid, durch Eingiessen desselben in Alkohol, Verdünnen mit Wasser und Fällen mit Ammoniak. Der weisse, voluminöse Titansäureniederschlag enthielt nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und 24stündigem Trocknen über H_2SO_4, wie die Analyse ergab, 14·02 % TiO_2.

5·715 g dieses wasserhaltigen Präparates, entsprechend 0·802 g = $^1/_{100}$ Mol TiO_2 einer Lösung von 1·92 g = $^1/_{100}$ Mol Chinasäure zugesetzt, lösten sich nach längerm Erwärmen auf dem Wasserbade auf, und es blieb eine etwas trübe, gelblich gefärbte Flüssigkeit, die nach dem Auffüllen auf 100 ccm filtriert und polarisiert werden konnte. Die Ab-

[1]) Auch für die Uranverbindungen konnte Itzig (Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3825. 1901) aus dem Umstande, dass von gelösten sauren Tartraten, bezw. Malaten auf je ein Mol Salz höchstens ein Mol Uransäure aufgenommen wird, wohl mit Recht auf Körper der Zusammensetzung $UrO_3.C_4H_5O_6R$ in diesen Lösungen schliessen.

lenkung betrug im 2 dm Rohr $\alpha_D^{20°} = -3{\cdot}07$ entsprechend $[\alpha]_D^{20°} = -79{\cdot}9°$, was eine verhältnismässig grosse Steigerung des Drehungsvermögens der Chinasäure bedeutet. Weitere stärkere Lösungen von TiO_2 in Chinasäure herzustellen, gelang nicht.

Chinasäure und Zirkonverbindungen.

Zur Prüfung der Wirkung von Zirkonverbindungen auf Chinasäure benutzten wir das kristallisierte Zirkonoxychlorid, welches durch Auflösen von reinem, aus krystallisiertem Zirkonnitrat durch Ammoniak gefälltem Zirkonerdehydrat in Salzsäure und Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade erhalten wurde. Beim Erkalten kristallisierte $ZrOCl_2 + 8\,H_2O$ in feinen glänzenden Nadeln aus; da der Zirkonerdegehalt verschiedener Präparate, allerdings nur in geringem Masse, schwankte, so ermittelten wir durch Glühen des Salzes, bezw. des aus demselben durch NH_3 gefällten Hydrats die Zusammensetzung eines jeden Präparats und stellten den gefundenen Zirkongehalt in Rechnung. Folgende Lösungen wurden dargestellt.

$ZrOCl_2 + 8\,H_2O$.

Nr.	In 100 g Lösung			Molekularverhältnis $C_7H_{12}O_6 : ZrOCl_2$	$d_{4°}^{20°}$
	$C_7H_{12}O_6$	$ZrOCl_2$ wasserfrei g	H_2O g		
1	8·770	—	91·230	—	1·0409
2	8·486	3·1353	88·3780	1 : 0·4	1·0674
3	8·158	7·4883	84·3540	1 : 1	1·1102
4	7·541	13·992	78·467	1 : 2	1·1782
5	6·623	24·450	68·927	1 : 4	1·3197

Dieselben zeigten folgende Ablenkungen, bezw. spezifische Drehungen:

Nr.	Nach ½ Stunde		Nach 1½ Stunde		Nach 3 Stunden		Nach 2 Tagen		Nach 4 Tagen	
	$\alpha_D^{20°}$ für l = 2	$[\alpha]_D^{20°}$	$\alpha_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{20°}$	$\alpha_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{20°}$	$\alpha_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{20°}$	$\alpha_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{20°}$
1	— 7·91°	—43·3°	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—10·04	—55·4	—10·34°	—56·9°	—10·46°	— 57·7°	—10·80°	— 59·6°	—10·80°	— 59·80°
3	—13·56	—74·7	—14·68	—79·8	—15·13	— 81·9	—16·30	— 89·8	—16·27	— 89·6
4	—16·02	—90·2	—16·60	—93·3	—17·10	— 96·1	—18·31	—103·0	—18·31	—103·0
					Nach 24 Stunden		Nach 18 Tagen			
5	—	—	—	—	—20·45	—120·2	—21·89	—125·2	—	—

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, wächst in den Lösungen von Chinasäure und Zirkonoxychlorid die Drehung der Chinasäure von vorn-

herein nicht unbeträchtlich, aber zugleich steigt dieselbe mit der Zeit stark an bis zu einem praktisch konstanten Endwert, der nach etwa zwei Tagen erreicht wird. Die absolute Höhe desselben ist abhängig von der Menge des zugesetzten Zirkonsalzes. Wir haben demnach unzweifelhaft in der Lösung einen chemischen Vorgang, eine in der Zeit verlaufende Bildung einer chemischen Verbindung zwischen Chinasäure und Zirkonsalz. Dies ergibt sich auch aus dem Umstande, dass die bekannte Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung an den fraglichen Lösungen deutlich zu beobachten ist. Wurde die Lösung 5 in obiger Tabelle, nachdem dieselbe im Verlauf von 24 Stunden den Wert $[\alpha]_D^{20°} = -120{\cdot}2°$ erreicht hatte, auf 30° erwärmt, so wuchs die Drehung sofort auf $[\alpha]_D^{20°} = -123{\cdot}9°$, und dieser Wert steigerte sich noch auf $[\alpha]_D^{20°} = -128{\cdot}2°$, wenn die Lösung eine halbe Stunde bei dieser höhern Temperatur im Rohr gestanden hatte.

Bei dem Versuch, Zirkonsalze unter gleichzeitigem Alkalizusatz auf Chinasäure einwirken zu lassen, stellten sich insofern Schwierigkeiten heraus, als KOH-Zusatz sofortige Fällungen veranlasste, während bei NH_3-Zusatz erst allmählich Trübung und Fällung erfolgte, und zwar um so rascher, je mehr NH_3 der Lösung zugesetzt worden war. Es gelang trotzdem einige Drehungsmessungen solcher Lösungen, bevor sich dieselben trübten, durchzuführen.

$ZrOCl_2 + NH_3$.

Nr.	In 100 ccm Lösung				$^1/_1$-n. NH_3	Molekularverhältnis	$\alpha_D^{20°}$ für 1 = 2 dm	$[\alpha]_D^{20°}$
	$C_7H_{12}O_6$		$ZrOCl_2 + aq$ (34·20 % ZrO_2)			$C_7H_{12}O_6 : ZrO_2 : NH_3$		
	g	Mole	g	Mole ZrO_2	ccm			
1	1·92	1/100	—	—	—	—	— 1·65°	— 43·1°
2	1·92	1/100	3·57	1/100	10	1 : 1 : 1	— 3·36	— 87·5
3	„	„	„	„	20	1 : 1 : 2	— 4·14	— 107·9
4	„	„	7·14	2/100	—	1 : 2 : 0	— 4·13	— 107·6
5	„	„	„	„	10	1 : 2 : 1	— 4·73	— 123·2

Wie ersichtlich, wird durch NH_3-Zusatz die durch $ZrOCl_2$ hervorgerufene starke Steigerung der Drehung noch vermehrt.

Die Zusammensetzung des durch Ammoniak aus den Zirkonoxychlorid-Chinasäurelösungen allmählich sich abscheidenden Niederschlags wurde durch Analyse festgestellt. Es ergab sich für den bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Niederschlag durch Glühen ein Gehalt an ZrO_2 von 38·73 %, während eine Verbindung von 1 Mol ZrO_2 mit 1 Mol Chinasäure 38·85 % ZrO_2 verlangt. Es ist demnach nicht unwahrscheinlich, dass, da ein Körper dieser einfachen Zusammen-

setzung sich allmählich aus der betreffenden Lösung abscheidet, diese Verbindung sich bereits in der Lösung fertig gebildet vorfindet, und ihr Vorhandensein die gesteigerte Drehung hervorruft.

Verwendet man an Stelle des Zirkonoxychlorids kristallisiertes Zirkonnitrat, so lassen sich die gleichen Erscheinungen beobachten, starke Drehungssteigerung der Chinasäure und Verlauf des Vorgangs in messbarer Zeit.

$$ZrO_2(NO_3)_2 + H_2O.$$

Nr.	In 100 ccm Lösung				Molekularverhältnis	$\alpha_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{20°}$
	$C_7H_{12}O_6$		$ZrO_2(NO_3)_2 + H_2O$		$C_7H_{12}O_6 : ZrO_2$	für	nach der	nach	nach
	g	Mole	g	Mole ZrO_2		l = 2 dm	Mischung	3 Stunden	20 Stunden
1	1·92	1/100	—	—	—	— 1·65°	— 43·0°	—	—
2	„	„	4·28	1·84/100	1 : 1·84	— 3·16	— 85·1	—	— 102·0°
3	„	„	8·56	3·68/100	1 : 3·68	— 3·88	— 101·1	— 116·3°	— 126·6

Aber zugleich tritt in diesem Falle, beim Versuch den Reaktionsverlauf durch Erwärmen zu beschleunigen, eine Oxydation der Chinasäure durch die aus dem Zirkonnitrat hydrolytisch abgespaltene Salpetersäure ein; es entwickelt sich stetig Kohlensäure, und ein gleichzeitig sich abscheidender weisser Niederschlag färbt sich bei weiterm Erwärmen allmählich gelb. Diese durch die Färbung der Lösung zu verfolgende Zersetzung wird um so stärker, je höher der Zusatz des Zirkonsalzes bemessen ist, doch die spez. Drehung auch schon stark veränderter Lösungen bewegt sich immer noch um — 125°. Der aus solchen Zirkonnitrat-Chinasäurelösungen sich spontan, zuerst weiss, abscheidende Niederschlag entspricht, seinem Zirkongehalt nach zu urteilen, ganz dem durch Ammoniak aus der Oxychloridlösung erhaltenen; der trockene, amorphe, stickstofffrei befundene Körper lieferte bei der Analyse 39·22% ZrO_2 (berechnet für 1 Mol ZrO_2 38·85%).

Bei den meisten der beschriebenen Versuche war der Einfachheit wegen die Menge der aktiven Substanz konstant gehalten worden, und die beobachteten Drehungen besitzen daher nur eine relative Bedeutung, da der Einfluss der Konzentration nicht bekannt ist. Einige Messungen sollten auch über diesen Punkt etwas Anhalt gewähren. Wir wählten hierzu einmal ein Chinasäure-Zirkonoxychloridgemisch, das in 100 ccm 8·742 g Chinasäure und 32·27 g kristallisiertes Zirkonoxychlorid, also beide im molekularen Verhältnis 1 : 4 enthielt und eine konstante Enddrehung von — 125·2 erreicht hatte. Beim Verdünnen ergab sich:

	Ursprüngliche Lösung	verdünnt auf $^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$
α_D^{20} für $l = 2$ dm	— 21·9°	— 12·43°	— 6·87°	— 3·51°
$[\alpha]_D^{20}$	— 125·2°	— 142·3°	— 157·2°	— 160·6°

Ferner lieferte eine alkalische Chinasäure-Uranylnitratlösung, die in 100 ccm 8·166 g Chinasäure, 21·420 krist. Uranylnitrat, 85 ccm doppelt normale Natronlauge, die Stoffe also im molekularen Verhältnis 1 : 1 : 4 enthielt, nachstehende Werte:

	Ursprüngliche Lösung	verdünnt auf $^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$
$[\alpha]_D^{20}$	— 93·7°	— 98·1°	— 102·1°	— 102·4°

In beiden Fällen wächst demnach die Drehung mit der Verdünnung, aber während die an der uranhaltigen Lösung zu beobachtenden Änderungen einigermassen innerhalb der Grössenordnung solcher auch an Lösungen aktiver Nichtelektrolyte vorkommender verbleiben, steigt die Drehung der Zirkonlösung um ca. 36% ihres Wertes. Ähnlich starke Verschiebungen des Drehungswertes infolge von Verdünnung, in diesem Falle jedoch eine Abnahme desselben, beobachtete Haedrich[1]) an den Lösungen komplexer Boryl- und Arsenyltartrate. Er erklärt die Erscheinung wohl zutreffend durch einen mit der Verdünnung fortschreitenden hydrolytischen Zerfall des komplexen Ions unter gleichzeitiger Rückbildung des schwach drehenden Weinsäureions. Im vorliegenden Falle, wo eine Steigerung mit der Verdünnung der Drehung eintritt, ist umgekehrt in der konzentrierten Lösung ein grösserer Gehalt an schwach drehender Chinasäure anzunehmen als in der verdünntern. Hier muss es die aus dem Zirkonoxychlorid durch Hydrolyse abgespaltene freie Salzsäure sein, welche die Bildung der hochdrehenden komplexen Verbindung teilweise hindert, und erst durch die Verdünnung der Salzsäure verschiebt sich das betreffende Gleichgewicht nach der Seite des Komplexes, also der höhern Drehung. Die früher nachgewiesene bedeutende Drehungssteigerung in solchen Zirkonsäure-Chinasäurelösungen nach partieller Absättigung derselben mit Ammoniak steht mit dieser Auffassung gut in Einklang.

Eine Möglichkeit war noch zu berücksichtigen, dass sich nämlich in den in Rede stehenden Säure-Salzgemischen nicht etwa nur eine, sondern gleichzeitig mehrere komplexe Verbindungen von verschiedener, vielleicht entgegengesetzt gerichteter drehender Kraft ausbildeten. Bei den Äpfelsäureverbindungen, z. B. den Äpfelsäuremolybdat- und Wolframatgemischen mit ihren zahlreichen Maximal- und Umkehrpunkten ist eine solche Annahme sicher zutreffend, für die Chinasäure ist sie

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 494 (1893).

wenig wahrscheinlich. Trotzdem haben wir der Vollständigkeit wegen eine Reihe von Chinasäure-Uranylnitrat- und Chinasäure-Zirkonoxychloridlösungen mit Hilfe der Landoltschen Strahlenfilter auf ihre Drehung für verschiedene Lichtarten geprüft. Denn nach den Entwicklungen Biots müsste, falls obige Annahme zuträfe, die Rotationsdispersion der Lösung anomal werden. In der Tat zeigten sich bei den Uranlösungen einzelne Unregelmässigkeiten, dieselben waren jedoch geringfügig, und da obendrein infolge der starken Färbung der Lösungen die Messungsreihen sich nicht vollständig durchführen liessen, so soll auf die Wiedergabe der Zahlen hier verzichtet werden. Die zirkonhaltigen Lösungen hingegen wiesen keine Anomalität auf, wohl aber steigerte sich der Dispersionskoeffizient ($[\alpha]_{d\,\text{blau}} : [\alpha]_{\text{rot}}$) derselben nicht unbedeutend gegenüber dem der reinen Chinasäure. Bei unserer noch spärlichen Kenntnis über Rotationsdispersion mögen daher, als Material für die Frage, in wie weit sich jene beim Übergang eines aktiven Körpers in eine komplexe Verbindung ändern kann, die betreffenden Resultate nachstehend ihren Platz finden.

Nr.	In 100 g Lösung: g $C_7H_{12}O_6$	g $ZrOCl_2$, wasserfrei	g H_2O	Molekularverhältnis $C_7H_{12}O_6 : ZrOCl_2$	$d^{20°}_{4°}$	$[\alpha]^{20°}$ rot $\lambda = 665{\cdot}5$ $\mu\mu$	gelb (Na) $\lambda = 589{\cdot}3$ $\mu\mu$	grün $\lambda = 533{\cdot}0$ $\mu\mu$	hellblau $\lambda = 488{\cdot}5$ $\mu\mu$	dunkelblau $\lambda = 448{\cdot}2$ $\mu\mu$	Dispersionskoeffizient $[\alpha]_{\text{dunkelblau}} : [\alpha]_{\text{rot}}$
1	8·770	—	—	—	1·0409	— 31·1°	— 43·3°	— 54·0°	— 64·6°	— 80·6°	2·43
2	8·486	3·1359	88·378	1 : 0·4	1·0674	— 46·4	— 59·6	— 77·0	— 92·8	— 115·0	2·47
3	8·158	7·4883	84·354	1 : 1	1·1102	— 68·5	— 89·8	— 113·7	— 138·3	— 172·0	2·51
4	7·541	13·992	78·467	1 : 2	1·1582	— 80·4	— 103·1	— 135·7	— 165·6	— 203·2	2·53
5	6·623	24·450	68·828	1 : 4	1·3197	— 94·8	— 125·2	— 166·4	— 203·6	— 252·7	2·67

Äpfelsäure und Weinsäure und Zirkonsalz.

Die gefundene starke Einwirkung der Zirkonsalze auf das Drehungsvermögen der Chinasäure legte es nahe, einige entsprechende Versuche mit Wein-, bezw. Äpfelsäure anzustellen, da hierüber bislang Angaben nicht vorliegen.

Im Gegensatz zur Chinasäure geben nun sowohl Weinsäure- als auch Äpfelsäurelösungen bei Zusatz von Zirkonoxychlorid bereits in der Kälte weisse Fällungen. Diese Niederschläge lösen sich sowohl in einem Überschuss von $ZrOCl_2$ als auch in gewissen Grenzen, bei Zusatz von Ammoniak, auf. Der Zirkongehalt der durch Einwirkung von Zirkonoxychlorid erhaltenen Niederschläge deutete auf eine Zusammensetzung: 1 Mol Säure, 1 Mol ZrO_2 hin. Die Drehungsmessungen ergaben folgendes:

Nr.	In 100 ccm Lösung: Aktive Säure g	Aktive Säure Mole	$ZrOCl_2$, wasserfrei g	$ZrOCl_2$, wasserfrei Mole	NH_3 Mole	Molekularverhältnis Säure : $ZrOCl_2$: NH_3	$\alpha_D^{20°}$ für l = 2 dm	$[\alpha]_D^{20°}$	Nach 24 Stunden $[\alpha]_D^{20°}$
				Äpfelsäure.					
1	6·7	5/100	—	—	—	— — —	— 0·24°	— 1·8°	—
2	6·7	5/100	14·0	8/100	—	1 : 1·6 : 0	— 22·12	— 165·0	—
3	3·35	2·5/100	14·0	8/100	—	1 : 3·2 : 0	— 11·25	— 167·2	—
4	6·7	5/100	3·5	2/100	5·44/100	1 : 0·4 : 1·1	— 7·51	— 56·0	—
5	3·35	2·5/100	7·0	4/100	13·6/100	1 : 1·6 : 5·44	— 5·82	— 86·8	— 80·3°
				Weinsäure.					
6	1·48	1/100	—	—	—	— — —	+ 0·44°	+ 14·7°	—
7	1·48	1/100	ca. 10	ca. 2·8/100	—	ca. 1 : 2·8 : 0	—	—	+ 23·1°
8	1·48	1/100	1·77	1/100	1·7/100	1 : 1 : 1·7	+ 4·80	+ 160·0	—
9	1·48	1/100	1·77	1/100	3·4/100	1 : 1 : 3·4	+ 4·37	+ 145·7	+ 107·3

Die verhältnismässig stärkste Drehungssteigerung finden wir bei der Äpfelsäuremischung, durch teilweise Absättigung mit Ammoniak sinkt die Drehung. Umgekehrt tritt in der Weinsäuremischung die höhere Drehung in der ammoniakhaltigen Lösung auf. Es kann dies aber seinen Grund darin haben, dass die ammoniakfreie Lösung 7 Trübung halber erst nach längerm Stehen zur Untersuchung gelangte. Dann lässt sich, wie Lösungen 5 u. 9 zeigen, an diesen Flüssigkeiten überhaupt ein wesentlicher Rückgang der Drehung beobachten.

Chinasäure und Cer- und Thorverbindungen.

Die mit Titan und Zirkon in dieselbe Gruppe des periodischen Systems gehörigen Verbindungen des Ceriums und Thoriums üben für sich nur einen geringfügigen Einfluss aus. Ein Alkalizusatz ruft in der Cermischung sofortige Fällung hervor, die Thornitratgemische vertragen denselben innerhalb gewisser Grenzen. Hier steigert sich dann durch das Alkali die Drehung nicht unbedeutend, und wir finden anscheinend beim Verhältnis von je 1 Mol Chinasäure, Thorsalz, Alkali ein Maximum derselben (siehe Tabelle S. 483 oben).

Chinasäure und Zinnverbindungen.

Im Gegensatz zu den meisten übrigen Körpern bewirken die Salze der Zinnsäure anstatt einer Steigerung vielmehr einen Rückgang der Drehung der Chinasäure. Diese Drehungsverminderung wächst noch an auf Zusatz von Alkali (siehe Tabelle S. 483).

Die Verbindungen des Bleies, des dem Zinn am nächsten stehenden Gliedes der Kohlenstofffamilie verursachen, wie einige Versuche zeigten, lediglich eine geringfügige Erhöhung der Drehung.

Nr.	In 100 ccm Lösung				$^1/_1$-n.	Molekularverhältnis	$\alpha_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{20°}$
	$C_7H_{12}O_6$		Salz		KOH	$C_7H_{12}O_6$: Salz : KOH	für	
	g	Mole	g	Mole	ccm		l = 2 dm	
	1·92	1/100	—	—	—	—	— 1·65°	— 43·0°
				$CeCl_3 + 7·5\,aq.$				
1	1·92	1/100	4·58	1/100	—	1 : 1 : 0	— 1·80	— 46·9
2	„	„	12·13	2·5/100	—	1 : 2·5 : 0	— 1·78	— 46·4
				$Th(NO_3)_4 + 6\,aq.$				
3	1·92	1/100	1·47	1/400	—	1 : 0·25 : 0	— 1·85	— 48·2
4	„	„	2·94	1/200	—	1 : 0·5 : 0	— 1·89	— 49·3
5	„	„	5·88	1/100	—	1 : 1 : 0	— 1·97	— 51·3
6	„	„	8·82	3/200	—	1 : 1·5 : 0	— 1·90	— 48·4
7	„	„	11·76	2/100	—	1 : 2 : 0	— 1·95	— 50·7
8	„	„	1·47	1/400	5	1 : 0·25 : 0·5	— 2·16	— 56·2
9	„	„	5·88	1/100	5	1 : 1 : 0·5	— 2·08	— 54·1
10	„	„	„	„	10	1 : 1 : 1	— 2·36	— 61·4
11	„	„	10·72	2/100	10	1 : 2 : 1	— 2·33	— 60·6

Nr.	In 100 ccm Lösung						Molekularverhältnis	$\alpha_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{20°}$
	$C_7H_{12}O_6$		Stannat		$NaOH$		$C_7H_{12}O_6$: SnO_2 : $NaOH$	für	
	g	Mole	g	Mole SnO_2	g	Mole		l = 2 dm	
1	1·92	1/100	—	—	—	—	—	— 1·66°	— 43·1°
					$SnO_3Na_2 + 3\,H_2O.$				
2	„	„	2·668	1/100	—	—	1 : 1 : 0	— 1·53°	— 39·8°
3	„	„	5·336	2/100	—	—	1 : 2 : 0	— 1·11	— 28·9
4	„	„	2·668	1/100	—	1/100	1 : 1 : 1	— 1·28	— 33·4
5	„	„	5·336	2/100	—	1·7/100	1 : 2 : 1·7	— 0·95	— 24·8
6	„	„	10·00	3·7/100	—	1/100	1 : 3·7 : 1	— 0·84	— 21·9
					$SnO_3K_2 + 3\,H_2O.$				
7	8·860	4·6/100	13·762	4·6/100	1·85	4·6/100	1 : 1 : 1	— 6·76	— 38·0
8	8·525	4·5/100	26·446	9/100	1·77	4·5/100	1 : 2 : 1	— 4·55	— 26·7
9	7·242	4/100	39·969	12/100	1·7	4/100	1 : 3 : 1	— 3·66	— 21·4

Chinasäure und Borverbindungen.

Bekannt und häufiger studiert ist die starke Erhöhung der Drehung, welche Weinsäure wie Äpfelsäure, frei sowohl wie in Form ihrer Salze, durch Borsäure und Borate erleiden[1]).

Bei der Chinasäure liegen die Verhältnisse etwas anders; freie Borsäure vermindert hier die Drehung. Neutralisiert man hingegen das Säuregemisch, oder verwendet man von vornherein Borax ohne oder mit Zusatz von Alkali, so tritt mit steigendem Alkaligehalt der Lösung

[1]) Biot, loc. cit. — Pasteur, Ann. Chim. Phys. (3) **59**, 243. — Landolt, Ber. d. d. chem. Ges. **6**, II, 1076 (1873). — Haedrich, Diese Zeitschr. **12**, 494 (1893). — Long, Sill. Americ. Journ. **7**, 38.

an Stelle des Drehungsrückgangs allmählich eine nicht unbedeutende Drehungssteigerung. Drehungsmaxima in der Reihe deuten auf das Bestehen bestimmter komplexer Verbindungen hin.

Nr.	In 100 ccm Lösung				$^1/_1$-n. $NaOH$	Molekularverhältnis	$\alpha_D^{20°}$ für l = 2 dm	$[\alpha]_D^{20°}$
	$C_7H_{12}O_6$		Borverbindung			$C_7H_{12}O_6 : B_2O_3 : NaOH$		
	g	Mole	g	Mole B_2O_3	ccm			
1	1·92	1/100	—	—	—	—	— 1·66°	— 43·1°
					$B(OH)_3$.			
2	„	„	0·62	1/200	—	1 : 0·5 : 0	— 1·44	— 37·4
3	„	„	1·24	1/100	—	1 : 1 : 0	— 1·35	— 35·6
4	„	„	1·24	1/100	10	1 : 1 : 1	— 1·51	— 39·4
5	„	„	„	„	20	1 : 1 : 2	— 1·81	— 47·1
6	„	„	„	„	30	1 : 1 : 3	— 2·20	— 57·2
7	„	„	„	„	40	1 : 1 : 4	— 2·23	— 57·7
8	„	„	„	„	60	1 : 1 : 6	— 2·26	— 58·7
9	„	„	„	„	70	1 : 1 : 7	— 2·25	— 58·6
10	„	„	„	„	80	1 : 1 : 8	— 2·20	— 57·1
					$Na_2B_4O_7 + 10aq.$			
11	„	„	1·91	1/100	—	1 : 1 : 1	— 1·50	— 39·1
12	„	„	3·82	2/100	—	1 : 2 : 2	— 1·57	— 40·8
13	„	„	5·73	3/100	—	1 : 3 : 3	— 1·65	— 43·0
14	„	„	7·64	4/100	—	1 : 4 : 4	— 1·75	— 55·4
15	„	„	1·91	1/100	10	1 : 1 : 2	— 1·80	— 47·0
16	„	„	„	„	20	1 : 1 : 3	— 2·20	— 57·2
17	„	„	„	„	30	1 : 1 : 4	— 2·21	— 57·5
18	„	„	7·64	4/100	50	1 : 4 : 9	— 2·45	— 63·7
19	„	„	„	„	60	1 : 4 : 10	— 2·64	— 68·7
20	„	„	„	„	80	1 : 4 : 12	— 2·62	— 68·1
21	„	„	„	„	100	1 : 4 : 14	— 2·54	— 66·2

Verbindungen des Aluminiums ändern die Drehung der Chinasäure durchaus nicht.

Chinasäure und Arsenverbindungen.

Nach dem Verhalten der Arsenverbindungen gegenüber andern aktiven Oxysäuren[1]) war auch für Chinasäure eine analoge grössere Wirkung dieser Körper zu erwarten. Es bestätigte sich dies jedoch in keiner Weise.

Freie Arsensäure änderte die Drehung der Chinasäure nicht im mindesten, und beim Neutralisieren, bezw. schrittweisen Übersättigen des Gemisches mit Alkali stieg die Drehung höchstens auf — 46°, blieb also der einer reinen alkalisierten Chinatlösung fast gleich. Ebenso verhielt sich arsenige Säure. Chinasäure in gesättigter wässriger Lö-

[1]) Vergl. u. a. Haedrich, Diese Zeitschr. **12**, 494 (1893).

sung von arseniger Säure aufgelöst, zeigte die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20°} = -43{\cdot}8$, also einen gegenüber der normalen Drehung der Säure kaum geänderten Wert. Versetzte man weiter Chinasäure mit arseniger Säure und steigenden Mengen Alkali, so wuchs die Drehung allerdings etwas, jedoch nicht über den konstanten Höchstwert $-53°$ hinaus. Auf die Mitteilung der einzelnen Versuchszahlen mag daher verzichtet werden.

Ähnlich indifferent erwiesen sich, wie zahlreiche, nach dieser Richtung hin angestellte Versuche zeigten, die Verbindungen anderer, den verschiedensten Familien des periodischen Systems angehöriger Elemente. Einige einschlägige Versuchszahlen sollen zum Schluss wenigstens die Grössenordnung der durch solche Salze hervorgerufenen Verschiebungen des Drehungsvermögens der Chinasäure veranschaulichen.

Nr.	In 100 ccm Lösung					$^1/_1$-n. *NaOH*	$\alpha_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{20°}$
	$C_7H_{12}O_6$		Anorganisches Salz				für	
	g C	Mole		g	Mole	ccm	l = 2 dm	
1	1·92	1/100	—	—	—	—	−1·50°	−43·1°
2	„	„	*KJ*	1·6537	1/100	—	−1·68	−43·7
3	„	„		„	„	5	−1·72	−44·8
4	„	„	CrO_4K_2	1·94	1/100	—	−1·76	−46·0
5	„	„		„	„	5	−1·78	−46·4
6	„	„	$MnSO_4 + 4aq$.	2·22	1/100	—	−1·78	−46·4
7	„	„		„	„	10	−1·81	−47·1
8	„	„	$SiO_3Na_2 + 4aq$.	2·82	1/100	—	−1·79	−46·6
9	„	„		5·64	2/100	—	−1·81	−47·1
10	„	„	$BaCl_2 + 2H_2O$ . .	2·434	1/100	—	−1·70	−44·3
11	„	„	$ZnSO_4 + 7H_2O$ . .	2·866	„	—	−1·87	−48·6
12	„	„	$FeSO_4(NH_4)_2 + 6aq$	3·913	„	—	−1·80	−47·0
13	3·84	2/100	$Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$.	9·7	2/100	—	−3·70	−46·9

Die mitgeteilten Untersuchungen sind in erster Linie orientierender Art; weitere Ausführung derselben, wie insbesondere ein eingehenderes Studium der komplexen Verbindungen des Zirkons und anderer Elemente mit den verschiedenen Oxysäuren sollen folgen. Die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse fassen wir noch kurz zusammen.

1. Die Fähigkeit, durch ihre Verbindungen das Drehungsvermögen der Chinasäure in stärkerer Weise zu ändern, beschränkt sich auf die Glieder der Kohlenstofffamilie Titan, Zirkon, Zinn und Thor, und der Sauerstofffamilie Molybdän, Wolfram, Uran, also auf Elemente, deren Sauerstoffverbindungen mehr oder weniger Säurecharakter tragen.

2. Den drei, durch Erfahrungen an andern Oxysäuren als in ihren Verbindungen stark drehungssteigernd bekannten Elementen Molybdän,

Wolfram, Uran[1]), schliesst sich auf Grund vorstehender Untersuchungen als neues, nach dieser Richtung allgemein bei Oxysäuren wirkendes Element das Zirkon an.

3. Bei den aktiven Oxysäuren Äpfelsäure, Weinsäure, Chinasäure finden wir die durch Molybdän-, Wolfram-, Uran- und Zirkonverbindungen hervorgerufene relative Drehungssteigerung ihrer Höhe nach ansteigend mit der Abnahme der Anzahl alkoholischer Hydroxyle in der Molekel der aktiven Säure.

4. Bei der Chinasäure tritt, entsprechend dem Vorgang bei andern aktiven Oxysäuren, in vielen Fällen ein Drehungsmaximum ein, wenn auf ein Mol Säure ein Mol des stark drehungssteigernden Körpers gelöst vorhanden ist.

5. Auch im Falle der Chinasäure verdanken starke Drehungsänderungen durch anorganische Körper ihr Entstehen jedenfalls der Bildung bestimmter komplexer Verbindungen, welche für sich mit anderm, gegenüber dem der reinen Chinasäure gesteigertem oder vermindertem Drehvermögen ausgestattet sind. Die geringfügige Wirkung der übrigen anorganischen Verbindungen wird man, bei der Unempfindlichkeit der Drehung von Chinasäure und Chinaten gegenüber Änderungen des Gleichgewichts- und Dissociationszustandes, wohl auf die gleiche Ursache zurückzuführen haben, wie wir sie zur Erklärung des Einflusses der verschiedenen flüssigen Lösungsmittel annehmen, auf eine durch das Salz hervorgerufene Veränderung des Dissymmetriegrades der aktiven Molekel.

[1]) Von Rosenheim und Itzig (Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3435. 1899) sind zwar noch Berylliumsalze als stark drehungssteigernd erkannt worden. Die Wirksamkeit dieser Salze ist jedoch keine allgemeine, sondern beschränkt sich auf mehrbasische Oxysäuren, wie Weinsäure und Äpfelsäure. Chinasäure wird, wie diese Autoren selbst nachwiesen, in ihrer Drehung durch Berylliumsalze nicht im mindesten verändert.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

Über die Multirotation des Milchzuckers.

Von

C. S. Hudson.

Im Jahre 1846 beobachtete Dubrunfaut[1]), dass die Rotation einer frisch bereiteten Lösung von Dextrose beim Stehen abnahm. Seit jener Zeit ist speziell durch die Arbeiten Tollens'[2]) gefunden worden, dass diese Multirotation eine besondere Eigenschaft aller optisch aktiven Aldehyd- und Ketonzucker ist.

Verschiedene Hypothesen sind aufgestellt worden, um dieses besondere Verhalten der Zucker in Lösung zu erklären (siehe Landolts Optisches Drehungsvermögen S. 243); von diesen wird nur eine gegeben werden, weil sie fast identisch ist mit der in diesem Artikel geprüften Hypothese. Diese Erklärung ist nach und nach von E. Fischer[3]), Béchamp[4]), Tollens[5]) und van't Hoff[6]) entwickelt worden. Aus der letztgenannten Quelle möge die folgende Darstellung citiert werden:

„Die Erscheinung der Multirotation entspricht vollkommen derjenigen bei den der Laktonbildung fähigen Säuren; werden diese, z. B. die Galaktonsäure, aus ihren Salzen in Lösung abgeschieden, so zeigt sich auch hier die allmähliche Rotationsänderung[7]); nur geht die Erscheinung bei den Säuren schneller vor sich. Auch sind die multirotierenden und laktonbildenden Körper miteinander aufs engste verwandt; die der Multirotation fähigen Aldehyde — Glukose, Galaktose, Arabinose, Xylose, Rhamnose — entsprechen den laktonbildungsfähigen Säuren: Glukon- und Zuckersäure, Galakton-, Arabon-, Xylon- und Rhamnonsäure. Dann haben die der Multirotation fähigen Verbindungen mit den Oxysäuren die Hydroxyl- und Karbonylgruppe gemein. Wo schliesslich die von Ringschliessung begleitete Laktonbildung allgemein einer Rotationsvermehrung entspricht und hier (ausgenommen bei der Maltose)

[1]) Compt. rend. **23,** 42.
[2]) Lieb. Ann. **257,** 160 und **271,** 61.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **23,** 2626.
[4]) Bull. Soc. Chim. (3) **9,** 401. 511.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **26,** 1799.
[6]) Lagerung der Atome im Raume 1894, S. 110.
[7]) Tollens, Ber. d. d. chem. Ges. **23,** 2991.

eine Abnahme sich zeigt, liegt vielleicht die Aufhebung einer derartigen Bindung vor. Xylose wäre anfangs etwa:

$$CH_2OHCH(CHOH)_2C(OH)H$$
$$\text{——}O\text{——}$$

und nachher:

$HOCH_2(CHOH)_3C(OH)_2H$, entsprechend $CH_2OH(CHOH)_3COH$.

Hierbei sei noch bemerkt, dass die stärkern Änderungen der Rotation mit der Konzentration und Temperatur, wie sie bei Glukose, Galaktose, Rhamnose, besonders aber bei Lävulose und den der Laktonbildung fähigen Säuren beobachtet werden, auf Gleichgewichtserscheinungen zurückzuführen sind."

Im besondern Falle des Milchzuckers wird diese Hypothese im vorliegenden Aufsatze nur durch die Tatsachen geändert, dass die Laktonbildungsreaktion nicht vollständig ist, sondern ein Gleichgewicht herstellt, und dass die Bildung des Milchzuckerhydrats (wahrscheinlich vollzieht sich die Hydratation der Aldehydgruppe in einer der Bildung des Chloralhydrats ähnlichen Weise) eine wichtige Rolle bei der Reaktion spielt.

Milchzucker kommt in drei Modifikationen vor[1]). Zwei von diesen Formen haben die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$, und die dritte hat die Formel $C_{12}H_{24}O_{12}$. Ihre hauptsächlichsten Eigenschaften sind unten erwähnt.

a. Milchzuckerhydrat, $C_{12}H_{24}O_{12}$, ist der Handelsmilchzucker. Die spezifische Rotation seiner frischbereiteten Lösung ist ca. $+85°$, aber beim Stehenlassen fällt die Rotation bis auf $52{\cdot}5°$. Wenn dies Hydrat in einem Luftbade bis auf $120°$ erhitzt wird, verliert es Wasser und gibt:

b. Milchzuckeranhydrid, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Dies Anhydrid absorbiert leicht Wasser aus feuchter Luft und verwandelt sich zurück in Milchzuckerhydrat. Ich konnte Lösungen des Anhydrids von solchen des Hydrats nicht unterscheiden, vielleicht wegen der grossen Schnelligkeit der Hydratationsreaktion.

c. Milchzuckerlakton, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Ich schlage diesen Namen vor für eine dritte von E. O. Erdmann[2]), sowie von Schmöger[3]) entdeckte Form von Milchzucker. Man erhält sie leicht durch Verdampfung einer Lösung jeder Art Milchzucker bis zur Trockenheit in einem Me-

[1]) Hudson, Princeton Bulletin, April 1902.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **13,** 2180. — Fortschritte der Physik 1855, 13.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **13,** 1915.

tallgefäss bei 100°, ohne dass man die Lösung kochen lässt, und ohne zu rühren. Der feste Rückstand besteht aus einer obern und einer untern Schicht, mit Luft dazwischen. Die obere Schicht ist eine Mischung von Hydrat mit Lakton, während die untere Schicht aus Laktonkristallen besteht. Die spezifische Rotation einer frischpräparierten Laktonlösung ist ca. + 35°, sie wächst aber beim Stehenlassen allmählich auf 52·5°; ist also gleich der endlichen Rotation des Milchzuckerhydrats. Es ist ungefähr zweimal so löslich im Wasser als das Hydrat und hat einen süssern Geschmack.

Die folgenden Versuche wurden veranstaltet, um die Hypothese zu prüfen, dass jede Lösung Milchzucker in Wasser schliesslich das Gleichgewicht herstellt, welches durch die Gleichung ausgedrückt wird:

$$\underset{\text{(Hydrat)}}{C_{12}H_{24}O_{12}} \rightleftarrows \underset{\text{(Lakton)}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O.$$

Lösungen von Milchzuckeranhydrid werden als mit Lösungen von Milchzuckerhydrat identisch betrachtet.

Die Multirotation von Lösungen von Milchzuckerhydrat.

Von der oben erwähnten Hypothese kann das Gesetz, welches den Wechsel der Rotation einer Hydratlösung beim Stehen beherrscht, in folgender Weise abgeleitet werden:

Werden a g-Mol. des Hydrats in einer grossen Menge Wasser aufgelöst, so ist die Geschwindigkeit der Laktonbildung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) - k'x,$$

worin x die Menge gebildeten Laktons darstellt, oder integriert:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{Ka}{Ka-(1+K)x} = k + k',$$

wobei: $$K = \frac{k}{k'} \text{ ist.}$$

Wenn r_0 die Rotation von a g-Mol. des Hydrats bezeichnet, und r_∞ die endliche Rotation der Lösung, und f die Rotation von a g-Mol. des Laktons, so ist:

$$K = \frac{r_0 - r_\infty}{r_\infty - f} \text{ und } x = \frac{r_0 - r}{r_0 - f} \cdot a,$$

wobei r die Rotation der Lösung zur Zeit t bedeutet.

Setzt man diese Werte für K und x ein, so gibt die Multirotationsformel:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{r_0 - r_\infty}{r - r_\infty} = k + k'. \qquad (1)$$

Dies ist die Formel für die Inversion des Rohrzuckers durch Säuren, und Urech[1]) und Hammerschmidt[2]) haben gezeigt, dass die Multirotation der Zucker dieser Formel entspricht. Bei der Temperatur 10° wurde der folgende Fall der Rotation einer Milchzuckerhydratlösung beobachtet.

Zeit nach Anfang (Min.)	Rotation	$k + k' = \frac{1}{t} \log \frac{r_0 - r_\infty}{r - r_\infty}$
0	8·98	—
15	8·77	0·00191
60	8·23	0·00184
120	7·67	0·00181
180	7·18	0·00187
240	6·83	0·00188
300	6·53	0·00193
∞	5·65	—
	Temperatur: 32°.	
0	7·47	—
7	6·87	0·0152
26	5·80	0·0159
30	5·67	0·0157
40	5·40	0·0156
52	5·15	0·0167
∞	4·75	—

Die Geschwindigkeitskonstante $k + k'$ wurde für verschiedene Temperaturen gemessen, welche die folgenden Werte gaben:

Temperatur		$k + k'$	
10·0	10·15	0·00187	0·0184
10·3		0·00181	
19·4		0·00480	
25·2		0·00858	
32·0		0·0158	

Hier passt die empirische Formel van't Hoffs:

$$\log K = a + bt.$$

Sie gibt: $$\log (k + k') = \bar{4}{\cdot}8307 + 0{\cdot}0427\, t. \qquad (2)$$

Durch Erhöhung der Temperatur um 10° schreitet die Multirotation um 2·67mal schneller fort.

Multirotation einer Lösung des Hydrats mit dem Hydrat als Bodenkörper.

Das Gesetz der Multirotation in diesem Falle ist in folgender Weise erhalten. Die Menge des Hydrats in der Lösung ist konstant und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2270; **17**, 1547; **18**, 3059.

[2]) Zeitschr. des Vereins für Rübenzucker-Industrie 1890, 939.

gleich der Löslichkeit (A g-Mol) des Hydrats. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jetzt:

$$\frac{dx}{dt} = kA - k'x.$$

Integriert:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{KA}{KA - x} = k'.$$

Aber:

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{x_\infty}{A} = \frac{\frac{(r_\infty - r_0)A}{F}}{A} = \frac{r_\infty - r_0}{F}$$

und:

$$x = \left(\frac{r - r_0}{F}\right)A,$$

worin F die Rotation von A g-Mol des Laktons darstellt.

Indem man diese Werte für x und K einsetzt, erhält man:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{r_\infty - r_0}{r_\infty - r} = k'.$$

Ein Versuch bei 10·2° mit dem Hydrat als Bodenkörper gab folgendes Resultat:

Der Zucker löst sich sehr schnell, und die Sättigungsrotation war 11·30°. Die Multirotationsreaktion geht bei dieser Temperatur sehr langsam, so dass drei Tage nötig waren, bis der Wert der Rotation sich nicht mehr ändert.

Zeit nach Anfang (Min.)	Rotation	$\frac{1}{t} \log \frac{r_\infty - r_0}{r_\infty - r} = k'$
0	11·30	—
60	11·80	0·00077
120	12·29	0·00081
180	12·60	0·00074
240	12·84	0·00068
300	13·10	0·00066
360	13·35	0·00065
420	13·63	0·00066
∞	16·23	—

Das Mittel ist 0·00071.

Aus der Formel (2) ist $k + k'$ bei 10·2° = 0·001 85 und durch den eben gezeigten Versuch ist k' bei 10·2° = 0·000 71. Durch Subtraktion ist k = 0·001 14 und:

$$\frac{k}{k'} = K = \frac{11{\cdot}4}{7{\cdot}1}.$$

Aber K (Gleichgewichtskonstante) ist

$$= \frac{\text{Menge des Laktons in Gleichgewicht}}{\text{Menge des Hydrats in Gleichgewicht}},$$

oder in Rotationen ausgedrückt:

$$K = \frac{\text{spezifische Rotation des Hydrats} - \text{konstante spez. Drehung}}{\text{konstante spez. Drehung} - \text{spez. Rotation des Laktons}}.$$

Nun wird gewöhnlich 52·5° als die endliche spezifische Drehung des Milchzuckers angenommen; als spezifische Drehung des Hydrats finde ich 82·5°. Dann können wir die spezifische Drehung des Laktons berechnen aus:

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{11{\cdot}4}{7{\cdot}1} = \frac{82{\cdot}5 - 52{\cdot}5}{52{\cdot}5 - \text{spez. Drehung des Laktons}}.$$

Danach ist die spezifische Rotation des Laktons = 34° (berechnet).

	beobachtet
Erdmann fand	39°
Schmöger	35°
Tanret[1])	36°

Änderung der Rotation einer Lösung des Laktons.

Die Formel ist ganz dieselbe wie für das Hydrat, mit der Berücksichtigung, dass hier die Rotation mit der Zeit zunimmt.

Nämlich $$\frac{1}{t} \ln \frac{r_\infty - r_0}{r_\infty - r} = k + k'.$$

Das wichtige Ergebnis ist, die beiden Reaktionen haben dieselbe Geschwindigkeitskonstante $(k + k')$.

Um diese Schlussfolgerung zu prüfen, sind Erdmanns Beobachtungen über die Multirotation des Hydrats und des Laktons benutzt. Aus den mitgeteilten Angaben werden die Werte von $(k + k')$ für die beiden Substanzen bei derselben Temperatur berechnet.

Multirotation einer Lösung des Hydrats (nach Erdmann).

Zeit nach der Mischung	Rotation	$k + k'$
0	84	—
60	73·4	0·00206
120	67·3	0·00197
180	62·9	0·00203
240	60·1	0·00209
∞	56·0	—

Mittel: 0·00204.

Multirotation einer Lösung des Laktons (nach Erdmann).

0	39·5	—
60	45·8	0·00209

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) **15**, 354.

Zeit nach der Mischung	Rotation	$k + k'$
120	49·6	0·00206
180	52·2	0·00212
240	53·9	0·00224
∞	56·0	—

Mittel: 0·002 13.

Die beiden Geschwindigkeiten 0·002 04 und 0·002 13 stimmen innerhalb des Beobachtungsfehlers überein. Als weitere Probe wurden Messungen über die Multirotation des Laktons bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen, um zu entscheiden, ob die Werte für das Hydrat und für das Lakton bei allen Temperaturen gleich sind.

Multirotationsgeschwindigkeit
des Laktons bei verschiedenen Temperaturen.

Bei 10·3°.

0	5·55	—
80	6·29	0·00194
110	6·50	0·00193
140	6·63	0·00181
230	7·02	0·00173
275	7·18	0·00173
∞	8·00	—

Mittel: 0·001 83.

$(k + k')$ für das Hydrat bei dieser Temperatur ist 0·001 86.

Bei 15·5°.

0	7·57	—
60	8·76	0·00308
90	9·10	0·00305
120	9·44	0·00308
∞	10·83	—

Mittel: 0·003 07.

$(k + k')$ für das Hydrat bei dieser Temperatur ist 0·003 11.

Bei 29·6°.

0	6·20	—
15	7·12	0·0112
30	7·83	0·0121
45	8·30	0·0143
60	8·48	0·0114
75	8·75	0·0127
∞	9·07	—

Mittel: 0·01 23.

$(k + k')$ für das Hydrat bei dieser Temperatur ist: 0·0124.

Folgerung: Die Geschwindigkeiten der Multirotation des Hydrats und des Laktons bei derselben Temperatur sind gleich.

Zusammenfassung.

Die Ursache der Multirotation des Milchzuckers in Wasserlösung erweist sich als die Herstellung des Gleichgewichts:

$$\underset{\text{(Milchzuckerhydrat)}}{C_{12}H_{24}O_{12}} \rightleftarrows \underset{\text{(Milchzuckerlakton)}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O.$$

Die Multirotationsgeschwindigkeiten des Hydrats und des Laktons bei derselben Temperatur sind gleich. Dies ist von der Theorie vorhergesagt.

Aus der Änderung der Rotation einer Lösung des Milchzuckerhydrats mit der Zeit kann man die Summe der beiden entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten ($k + k'$) bestimmen. Aus der Änderung der Rotation einer ähnlichen Lösung, welche aber das Hydrat als Bodenkörper enthält, ist es möglich, diese Summe zu spalten, und eine dieser Geschwindigkeiten (k') zu bestimmen. Aus dem Verhältnis dieser beiden Geschwindigkeiten kann man die Gleichgewichtskonstante (K′) und auch die spezifische Rotation des Milchzuckerlaktons mit Erfolg berechnen.

Meine Absicht ist es, diese Studie auf die andern multirotierenden Zucker auszudehnen.

Die obigen Versuche wurden in dem Institut für Physikalische Chemie der Göttinger Universität ausgeführt; wozu Herr Prof. W. Nernst freundlichst Gelegenheit gab.

März 1903.

Über die Ableitung des Intensitätsgesetzes der Energetik aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.

Von

Scheye.

In seiner Schrift: „Die Energetik nach ihrer geschichtlichen Entwicklung", gibt Helm eine Ableitung des Intensitätsgesetzes: „Jede Energieform hat das Bestreben, von höherer zu niederer Intensität überzugehen"[1]), aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Er geht dabei von der Voraussetzung aus, dass für das Differential der Eigenenergie eines Körpers die Gleichung gelte:

$$dE = dQ + \Sigma i\,dM. \qquad (1)$$

dQ bedeutet das Differential der zugeführten Wärme; die i stellen „Zustände der Energiespeicher dar, aus denen Anteile von dE stammen, oder an die solche abgeliefert werden, die M aber sind Funktionen, welche nur vom jeweiligen Zustand des betrachteten Systems abhängen"[2]).

Ferner nimmt Helm an, dass die betrachtete Zustandsänderung auch umkehrbar erfolgen könne, und dafür die Gleichung gelte:

$$dE = \Theta dS + \Sigma J dM. \qquad (2)$$

„Hierbei würde z. B. die Temperatur Θ diejenige sein, die dem ... Körper sowie dem Wärmespeicher, aus dem er Wärme aufnimmt, zukäme, falls der Körper die tatsächlich eingetretene Zustandsänderung auf umkehrbarem Wege ausführen würde"[3]).

Wir wollen uns nun weiterhin auf adiabatische Vorgänge beschränken, d. h. auf solche, bei denen dem Körper Energie in Form von Wärme weder zugeführt, noch entzogen wird. Wir können dies um so mehr, als das Intensitätsgesetz für die Wärme durch den zweiten Hauptsatz, dass „Wärme ohne Kompensation nicht von niederer zu höherer Temperatur übergehe," bereits formuliert ist und unsern Betrachtungen zu Grunde gelegt wird.

---

[1]) Loc. cit. S. 276.

[2]) Loc. cit. S. 267. [3]) Loc. cit. S. 274.

Unter der angegebenen Beschränkung nimmt (1) die Gestalt an:

$$dE = \Sigma i dM. \tag{3}$$

Subtrahiert man (2) von (3), so ergibt sich:

$$\Sigma(i - J)dM - \Theta dS = 0. \tag{4}$$

Soll dem Körper nur eine einzige Energieart zugeführt werden, so vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$(i - J)dM = \Theta dS. \tag{5}$$

Nur unter der Voraussetzung also, dass $dS > 0$ ist, kann der Schluss gezogen werden:

$$(i - J)dM > 0,$$

aus welchem dann das Intensitätsgesetz folgt. Es liegt aber keine Veranlassung vor, abweichend von Helm, der $dS = 0$ setzt, $dS > 0$ anzunehmen, d. h. vorauszusetzen, dass die umkehrbare Zuführung anderer Energiearten als der Wärme mit einer Entropievermehrung für den die Energie aufnehmenden Körper verbunden sei. Im Gegenteil: Für umkehrbare Vorgänge gilt die Gleichung $dQ = \Theta dS$, für umkehrbare adiabatische Vorgänge ist also $dS = 0$[1]).

Aber noch ein weiteres Bedenken kann gegen Helms Beweisführung geltend gemacht werden. Die Zulässigkeit der Darstellungsweise $i dM$ für den Zuwachs der Eigenenergie eines Körpers bei Zuführung einer beliebigen Energieart ist durchaus nicht erwiesen. Aus dem Umstand z. B., dass der Zuwachs dT der kinetischen Energie eines längs der x-Achse mit der Geschwindigkeit u sich bewegenden Körpers von der Masse m in die Form $ud(mu)$ gebracht werden kann, folgt durchaus nicht, dass, wenn zwei Körper mit den Geschwindigkeiten u_1 und $u_2 > u_1$ vorhanden sind, zwischen denen Übergang kinetischer Energie stattfindet, die Eigenenergie des ersten Körpers um $u_2 d(mu_1)$ wächst. Ähnlich verhält es sich mit andern Energiearten. Helm selbst scheint nicht davon überzeugt zu sein, dass man in dem Ausdrucke $i dM$ unter i die Intensität des Energiespeichers für die betreffende Energieform verstehen müsse; denn er hält die Hypothese Wiedeburgs für zulässig, nach der die „Übergangsintensität" i weder mit der Intensität des Energie aufnehmenden, noch mit der des Energie abgebenden Körpers zusammenfällt[2]).

Kann mithin aus dem zweiten Hnuptsatz der Beweis für die Richtigkeit des Intensitätsgesetzes nicht geführt werden, so liegt es nahe, zu untersuchen, ob das Gesetz selbst durch die Erfahrung ausnahmslos bestätigt wird. Ich glaube, dass man dies aus den beobachteten Tatsachen nicht ohne weiteres schliessen kann.

[1]) Vergl. Helm, loc. cit. S. 125. [2]) Loc. cit. S. 317.

Betrachtet man z. B. den elastischen Stoss zweier Körper von gleicher Masse m, von denen der erste anfänglich ruht, der zweite sich mit der Geschwindigkeit u_2 auf den ersten zu bewegt. Sobald die Berührung beider Körper eingetreten ist, findet Übergang von kinetischer Energie statt. Es wird zweckmässig sein, bei diesem Vorgange zwei Phasen zu unterscheiden. Die erste dauert vom Beginn des Stosses bis zur völligen Ausgleichung der beiden Geschwindigkeiten; die gemeinsame Geschwindigkeit c in diesem Moment ergibt sich durch das Gesetz der Erhaltung der Bewegung des Schwerpunktes:

$$2mc = mu_2.$$

Die beiden Körper besitzen also jetzt zusammen die kinetische Energie $2 \cdot \frac{mc^2}{2} = m\frac{u_2^2}{4}$, während ein gleicher Betrag kinetischer Energie in „Volumenergie“ verwandelt worden ist.

In der zweiten Phase des Stosses findet eine Rückverwandlung der Volumenergie in kinetische statt; es wird aber noch weiter Energie von dem zweiten auf den ersten Körper übertragen, und zwar so lange, bis der Körper 2 seine Geschwindigkeit vollständig an 1 abgegeben hat, obwohl während der zweiten Phase die Intensität des Körpers 2, d. h. seine Geschwindigkeit, beständig kleiner ist als die des Körpers 1. Das Intensitätsgesetz ist also für die zweite Phase des Stosses nicht erfüllt.

Man wird vielleicht einwenden, dass es sich nicht um reine Übertragung von kinetischer Energie handle, sondern dass auch die Volumenergie eine Rolle bei dem Vorgang spiele. Es ist jedoch zu bemerken, dass Volumenergie nicht übertragen wird, da sie für beide Körper gleichzeitig wächst und abnimmt; ferner ist der Übergang einer Energieform auf einen andern Körper (mit Ausnahme des nicht umkehrbaren Wärmeüberganges) im allgemeinen von einer Energieumwandlung begleitet; für solche Vorgänge gilt ja die von Mach verallgemeinerte Gleichung:

$$-\frac{Q}{T} + Q'\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right) = 0^{1}).$$

Das Intensitätsgesetz bedarf also, falls man es als allgemein gültig aufrecht erhalten will, mindestens einer andern Formulierung, welche auch die mit dem Übergange einer Energieform von einem Körper zum andern gleichzeitig sich abspielende Energieumwandlung berücksichtigt.

---

[1]) Helm, loc. cit. S. 259 und 260.

Antwort auf die vorstehende Abhandlung.

Von

Georg Helm.

Auf die Einwände, die Herr Scheye in der vorangehenden Abhandlung erhebt, habe ich folgendes zu erwidern:

1. Wenn die Zustandsänderung, die ein nicht umkehrbarer adiabatischer Prozess, z. B. plötzliche Kompression eines Gases, herbeiführt, auf umkehrbarem Wege hergestellt werden soll — wie es nötig ist, um die durch jenen Prozess eingetretene Entropieänderung zu ermitteln —, so ist das im allgemeinen nicht ohne Wärmezuführung ausführbar. Es wird also in Gleichung (5) des Herrn Scheye dS im allgemeinen nicht gleich Null gesetzt werden dürfen, und, da es jedenfalls nicht negativ ist, bleibt die von ihm beanstandete Behauptung bestehen.

2. Betrachtet man den Stoss zweier Kugeln als Übergang kinetischer Energie von der zweiten auf die erste, so spricht sich das Intensitätsgesetz einfach in der Tatsache aus, dass ein Zusammenstoss nur stattfindet, wenn die zweite Kugel grössere Geschwindigkeit besitzt als die erste. Zerlegt man aber den Vorgang des Zusammenstosses in den der Kompression und den der Expansion, so wird während des letztern, wie auch Herr Scheye anerkennt, gar nicht kinetische Energie fortschreitender Bewegung von einer auf die andere Kugel übertragen, sondern aus der während der Kompression angesammelten Volumenergie erzeugt. Das Intensitätsgesetz kann also auf diesen Fall nicht angewendet werden, da es nur von Fällen des Energieüberganges redet.

3. Auch in meinen Bemerkungen über Wiedeburgs Ansichten kann ich nicht den von Herrn Scheye angedeuteten Widerspruch finden, da die Übergangsintensität Wiedeburgs etwas anderes ist, als die Intensität im gewöhnlichen Sinne des Wortes.

Über Druckwirkung auf phosphoreszierende Sulfide.

Von

Percy Waentig.

Die Kenntnisnahme der in dem letzterschienenen Heft von Drudes Ann. **11**, 3 von Herrn J. Tafel veröffentlichten Beobachtungen, bezw. der Wirkung der Kanalstrahlen auf Zinkoxyd und deren Zusammenhang mit mechanischen Druckwirkungen bestimmt mich, eine von mir unabhängig hiervon gemachte Beobachtung von weitgehender Analogie mit ersterer bekannt zu geben, auf die ich bei meiner Arbeit über den Chemismus langleuchtender Phosphore stiess.

Zerreibt man nämlich phosphoreszierende Sulfide, die unter Zugrundelegung der Anweisungen von Klatt und Lenard[1]) dargestellt sind, in einer Porzellan- oder Achatreibschale zu feinem Pulver, so verlieren sie zum grössten Teile ihre Leuchtfähigkeit. Gleichzeitig mit dieser Einbusse tritt eine veränderte Körperfarbe auf, die dem vorerst ausgestrahlten Phosphoreszenzlicht komplementär zu sein scheint: So erhält das grünleuchtende Strontiumsulfid-Kupferpräparat eine rötliche, das blauviolettleuchtende Calciumsulfid-Wismutpräparat eine gelbliche, das rotorangeleuchtende Baryumsulfid-Kupferpräparat eine grünliche Körperfarbe. Leuchtvermögen wie ursprüngliche Körperfarbe — sie ist okular beobachtet durch das hinzutretende Phosphoreszenzlicht modifiziert — können durch Erhitzen des Pulvers auf die Darstellungstemperatur in quantitativ und qualitativ gleichem Masse wieder erhalten werden. Die Druckempfindlichkeit des obenerwähnten Strontiumpräparats ist so gross, dass es nicht möglich ist, ein gut leuchtendes feines Pulver zu erhalten, während die käufliche blauviolette Leuchtfarbe (bezogen von Schuchardt in Görlitz) die oben beschriebene Erscheinung in einem geringern Grade zeigt.

---

[1]) Wied. Ann. **38**, 39ff. — Ferner: de Visser, Recueil **20**, No. 6.

Die Wichtigkeit, welche die genannte Beobachtung für die Aufklärung über den Chemismus der Phosphoreszenzerscheinungen haben könnte, bestimmte mich zu eingehendern Untersuchungen darüber, mit denen ich noch beschäftigt bin.

Es haben sich bereits hierbei interessante Tatsachen ergeben: das Leuchtvermögen geglühter Phosphore ist um so grösser, je rascher die Abkühlung erfolgt. Die durch Druck entstandenen Pulver zeigen gegen Licht und Luft im Gegensatz zu den leuchtenden Präparaten eine auffallende Empfindlichkeit.

Leipzig, Physik.-chemisches Institut.

Referate.

43. Über die Existenz von Racemkörpern in Lösung. Vorläufige Mitteilung von G. Bruni und M. Padoa. (Rend. Accad. Lincei 1902, I, 212—217). Die Frage nach der Existenz von racemischen Molekeln in gelöstem Zustande wurde bisher noch nicht entschieden. Nach der kryoskopischen Methode wurden durchaus einfache Molekulargrössen gefunden. Von dem Gedanken ausgehend, dass die Anwesenheit eines Überschusses eines der Spaltungsprodukte den Dissociationsgrad verringern werde, bestimmten nun die Verff. die Gefrierpunktserniedrigungen, die ein Racemkörper in einer Lösung, in der einer der aktiven Bestandteile schon vorhanden ist, erzeugt. Die Anwendung begegnet jedoch mancherlei Schwierigkeiten. Als Lösungsmittel sind nur jene Flüssigkeiten, die kein bedeutendes Dissociierungsvermögen besitzen, geeignet; als gelöste Körper sind infolgedessen alle hydroxylhaltigen Stoffe auszuschliessen, weil diese schon von selbst eine Polymerisierung zeigen.

Die Versuche wurden mit Diacetylweinsäure-, bezw. Diacetyltraubensäuredimethylester angestellt. Als Lösungsmittel kamen Benzol, *p*-Xylol, Äthylenbromid, Bromoform zur Anwendung. Um jede Fehlerquelle zu vermeiden, wurden immer parallele Versuchsreihen angestellt. In diesen bestimmen die Verff. die Erniedrigungen, die weitere Menge des aktiven Stoffes in einer Lösung, die schon eine gewisse Menge davon enthält, verursacht.

Nach diesem Verfahren erhielten die Verff. in acht Versuchsreihen unter sonst gleichen Bedingungen für den racemischen Stoff immer höhere Molekulargewichte als für den aktiven Körper. (In Benzol 282—312 gegen 272—280, in *p*-Xylol 260—308 gegen 247—272; in Äthylenbromid 293—333 gegen 269—301; berechnet für $C_{10}H_{14}O_8$: 262.) Ferner ist zu bemerken, dass, während die Werte für den aktiven Körper wie gewöhnlich mit der Konzentration steigen, die für die racemische Verbindung gefundenen Zahlen einen umgekehrten Verlauf zeigen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Einfluss des Überschusses des Spaltungsproduktes relativ geringer wird. Eine Ausnahme bilden die Lösungen in Bromoform. Die Ergebnisse sind jedoch nur als vorläufige zu betrachten, und die Versuche werden fortgesetzt. *G. Bruni.*

---

44. Über die Bildung von Mischkristallen durch Sublimation von G. Bruni und M. Padoa. (Rend. Accad. Lincei 1902, I, 565—569). Sämtliche bisher studierten Mischkristalle bilden sich aus ihren Bestandteilen in der Weise, dass diese eine flüssige Phase durchlaufen, d. h. zusammen aus einer gemeinschaftlichen Schmelze oder Lösung kristallisieren. Die Verff. realisieren nun die Bildung von Mischkristallen aus einer gasförmigen Phase, d. h. durch Sublimation. Um diese Bildungsweise sicher festzustellen, war es notwendig, isomorphe Körperpaare zu wählen, bei welchen einer der Bestandteile farblos, der andere gefärbt ist. Als

solche wurden folgende Paare benutzt: Azobenzol und Stilben: $HgCl_2$ und HgJ_2; $HgBr_2$ und HgJ_2. Die Sublimation der Gemische fand in kleinen entleerten und zugeschmolzenen Rundkolben mit langem Hals statt; dieselben wurden in einem Bade auf so niedriger Temperatur gehalten, dass keine Schmelzung eintreten konnte, bis sich eine genügende Menge Mischkristalle in dem Halse angesammelt hatte; die Kristalle wurden dann durch mikroskopische Beobachtung auf ihre Homogenität geprüft und endlich analysiert.

Eine Mischung von gleichen Teilen Azobenzol (Schmelzpunkt 69°) und Stilben (Schmelzpunkt 124°) gab eine kleine, zur Analyse nicht ausreichende Menge homogener rötlicher Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 76°, die also ärmer an Stilben waren als die ursprüngliche Mischung.

Am geeignetsten erwiesen sich die Mischungen von Quecksilberbromid und -jodid; es wurden vier Versuche angestellt, deren Ergebnisse hier zusammengefasst werden:

	Mole HgJ_2 in 100 Molen		
	der ursprünglichen Mischung	des Sublimats	Verteilungskoeffizient
1.	15·89	14·96	0·94
2.	37·73	31·35	0·85
3.	51·95	44·67	0·86
4.	76·07	69·76	0·92

Die sublimierten Kristalle sind also ärmer an Jodid als die ursprüngliche Mischung, sie blieben auch bei gewöhnlicher Temperatur gelb, was mit den Angaben von Reinders (Diese Zeitschr. **32**, 494) in völliger Übereinstimmung steht.

Analoge Erscheinungen kommen auch bei Gemischen von $HgCl_2$ und HgJ_2 vor; die angeblichen Quecksilberchlorojodide, die in den meisten Lehrbüchern der anorganischen Chemie als definierte Verbindungen angegeben werden, sind nur als Mischkristalle zu betrachten, was F. Selmi allerdings schon 1844 behauptete.

G. Bruni.

---

45. Über die Temperaturkoeffizienten des elektrischen Leitvermögens von Lösungen in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Einfluss der Unterkühlung und des Dichtemaximums von G. Carrara und M. G. Levi. (Gazz. chim. ital. 1902, II, 36—53). Die Verff. bestimmen die Temperaturkoeffizienten von Lösungen von *KJ* (und *KCl*) in Wasser, Ameisensäure, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Pyridin, und vergleichen die gefundenen Werte mit einigen Eigenschaften der Lösungsmittel, wie Dielektrizitätskonstante, Associationsfaktor u. s. w. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Lösungsmittel	V	$K_{0°}$	$Ct_{0°}$	$Ct_{18°}$	D. K.	Associationsfaktor	Latente Verdampfungswärme	Viskosität	Oberflächenspannung
Wasser	195·7	0·002267	0·0320	0·0208	81·12	3·7	536·2	0·0089	336
Ameisensäure	200	0·001800	0·0245	0·0173	57·0	3·6	103·7	0·0162	64·3
Methylalkohol	197·6	0·001468	0·0168	0·0129	32·5	3·4	267·0	0·0055	59·8
Äthylalkohol	200	0·000845	0·0225	0·0164	26·8	2·7	205·1	0·0110	38·5
Aceton	160	0·005173	0·0090	0·0079	20·7	1·09	125·3	0·0020	33·6
Pyridin	200	0·00090	0·0170	0·0094	20·0	0·93	101·4	—	31·1

Es liegt also ein gewisser Parallelismus zwischen dem Verlauf der Zahlenwerte der erwähnten Eigenschaften und jenem der Temperaturkoeffizienten vor; es sind jedoch nicht unerhebliche Abweichungen zu bemerken.

Die Verf. studierten ferner den Verlauf des Leitvermögens der wässrigen Lösungen von KCl, KJ, CdJ_2, $NaNO_3$, Essigsäure, Monochloressigsäure, Propionsäure, in der Nähe des Dichtemaximums; hierbei treten merkliche Anomalien ein, die sich durch Richtungsänderungen der betreffenden Kurven wiedergeben lassen. Unterkühlte Lösungen verhalten sich dagegen, wie schon Kohlrausch fand, vollkommen normal. *G. Bruni.*

---

46. Ebullioskopie der flüchtigen Stoffe. Eine Antwort an Herrn Prof. Ciamician von G. Oddo. (Erste Mitteilung. Gazz. chim. ital. 1902, II, 97—106; zweite Mitteilung ebenda 107—122; dritte Mitteilung ebenda 123—138). Im Anschluss an die früher besprochene Diskussion (Diese Zeitschr. **41**, 107—109) wendet sich der Verf. gegen die theoretischen Einwände und experimentellen Methoden Ciamicians. Er muss jedoch zugestehen, dass in seinen frühern Versuchen die von Ciamician betonte Fehlerquelle, nämlich eine partielle Deflegmation, vorhanden war, und dass die Ciamicianschen Angaben vollkommen richtig sind. Demnach verhalten sich die anorganischen Säurechloride auch ebullioskopisch und in konzentrierten Lösungen monomolekular, und sie sind nicht, wie Verf. früher behauptete, polymerisiert. In seiner dritten Mitteilung beschreibt der Verf. ein Verfahren, mit welchem es möglich ist, Siedepunktserhöhungen und Teilungskoeffizienten bei Lösungen flüchtiger Stoffe nacheinander zu messen; die Methode wurde in einigen Einzelfällen geprüft. *G. Bruni.*

---

47. Über die Entpolymerisierung einiger anorganischer Chloranhydride nach Prof. Oddo von G. Ciamician. (Gazz. chim. ital. 1902, II, 369—370). Verf. betont, dass schon aus den oben referierten Abhandlungen Oddos die Richtigkeit seiner Kritiken und experimentellen Angaben hervorgeht. *G. Bruni.*

---

48. Über die Blei- und Kupferperjodate von F. Giolitti. (Gazz. chim. ital. 1902, II, 340—354). Es ist bekannt, dass die Schwermetalle Perjodate geben, die nicht nur der Formel HJO_4, sondern auch höhern Hydraten derselben entsprechen. Die Mehrwertigkeit der Überjodsäure wurde schon mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen von Miolati und Mascetti (Diese Zeitschr. **40**, 754) bewiesen. Verf. stellt nun folgende Blei- und Kupferperjodate dar: $PbHJO_5$, $PbHJO_5.H_2O$, $Pb_3J_2O_{10}$, $Pb_3J_2O_{10}.H_2O$, Pb_2HJO_6; $Cu(JO_4)_2$, Cu_2HJO_6, $Cu_5J_2O_{12}.3H_2O$, $Cu_5J_2O_{12}.7H_2O$. *G. Bruni.*

---

49. Über ein vermeintliches neues Oxyd des Stickstoffs. Vorläufige Mitteilung von D. Helbig. (Rend. Accad. Lincei 1902, II, 57). Unter der Einwirkung elektrischer Entladungen in flüssiger Luft beobachtete der Verf. die Bildung einer grünlichen, flockigen, festen Substanz, die äusserst instabil ist und sich auch bei sehr niedrigen Temperaturen unter Explosion, Lichterscheinung und Bildung roter Dämpfe zersetzt. Verf. meint, dass hierbei wahrscheinlich ein neues Stickstoffoxyd vorliegt, dessen Untersuchung fortgesetzt wird. *G. Bruni.*

---

50. Beiträge zur Kenntnis des Iridiums und seiner Verbindungen von A. Miolati und G. Gialdini. (Rend. Accad. Lincei 1902, II, 151—158). Die ältern Untersuchungen von Wolcott, Gibbs und Lang und die neuern von Leidié (Compt. rend. **134**, 1582) über die komplexen Nitrite des Iridiums gaben ziemlich abweichende Resultate.

Die Verff. studierten nun die Salze der komplexen Säure $[IrCl_4(NO_2)_2]H_3$. Leitet man durch eine Suspension von Ammoniumiridiumchlorid in Wasser einen Strom von Stickstoffdioxyd, so entsteht eine rote und endlich gelb gefärbte Lösung; wird letztere mit Kaliumchloridlösung versetzt und konzentriert, so scheidet sich das Salz $[IrCl_4(NO_2)_2]K_3$ ab. Aus Lösungen des Kaliumsalzes erhielten die Verff. durch doppelte Umsetzung folgende Salze: $[IrCl_4(NO_2)_2]Cs_3$, $[IrCl_4(NO_2)_2]Ag_3$, $[IrCl_4(NO_2)_2]Tl_3$, $[IrCl_4(NO_2)_2]_2Hg_3$, $[IrCl_4(NO_2)_2]_2Pb_3 + 2Pb(OH)_2$. Sämtliche Verbindungen sind gelb; das Kaliumsalz ist in Wasser leicht, die übrigen sehr wenig löslich. *G. Bruni.*

---

51. Über die Monochlorplatinsäure von J. Bellucci. (Rend. Accad. Lincei 1902, II, 241—248 und 271—275). Zwischen der Hexachlorplatinsäure $[PtCl_6]H_2$ und der Platinsäure $[Pt(OH)_6]H_2$ sind eine Reihe von Zwischengliedern möglich:

I. $[PtCl_5(OH)]H_2$, II. $[PtCl_4(OH)_2]H_2$, III. $[PtCl_3(OH)_3]H_2$,
IV. $[PtCl_2(OH)_4]H_2$, V. $[PtCl(OH)_5]H_2$,

von denen die Verbindungen I und II durch die Untersuchungen von Miolati und Bellucci (Diese Zeitschr. **38**, 379, 759) schon bekannt geworden sind. Der Verf. beschreibt nun die Salze der Monochlorplatinsäure (V), die, wie schon Miolati vermutete, mit den von Herschel, Döbereiner und Johansen durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf Mischungen von Hexachlorplatinsäure und Ätzkalk oder Barytlösung gewonnenen Produkten identisch sind. Folgende Salze wurden dargestellt: $[PtCl(OH)_5Ca \cdot H_4O$, $[PtCl(OH)_5]Ba \cdot H_2O$, $[PtCl(OH)_5]Sr \cdot H_2O$. Sämtliche Verbindungen sind gelb und kristallisieren in seidenähnlichen Blättchen, sind in Wasser unlöslich, in verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure löslich. Durch doppelte Umsetzung zwischen einer essigsauren Lösung des Baryumsalzes und entsprechender Acetate stellte Verf. folgende Salze als braune Niederschläge dar: $[PtCl(OH)_5]Ag_2$, $[PtCl(OH)_5]Tl_2$, $[PtCl(OH)_5]Hg$, $[PtCl(OH)_5]Pb + Pb(OH)_2$. Eine Lösung der freien Säure erhält man durch Behandlung der essigsauren Lösung des Baryumsalzes mit einer ungenügenden Menge von Schwefelsäure; sie besitzt eine rötlichgelbe Farbe und ausgeprägte saure Reaktion. *G. Bruni.*

---

52. Chemische Lichtwirkungen. Vierte Mitteilung von G. Ciamician und P. Silber. (Rend. Acc. Lincei 1902, II, 145—151). Die Verff. prüften die Einwirkung von verschieden gefärbtem Licht auf einige von ihnen früher entdeckte photochemische Vorgänge (Diese Zeitschr. **41**, 110). Die Gemische der reagierenden Stoffe, welche in zugeschmolzenen Röhren enthalten waren, wurden in mit gefärbten Lösungen gefüllte Fusscylinder koaxial gestellt und der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt. Als gefärbte Schicht wurden benutzt: eine alkoholische Lösung von Fluoresceïn mit etwas Gentianaviolett, die nur rote Strahlungen bis $\lambda = 510$ durchlässt; eine 10%ige alkoholische Kobaltchloridlösung, welche dagegen violettes Licht (von $\lambda = 480$ ausgehend) durchlässt.

Als leicht stattfindende photochemische Reaktionen wurden folgende gewählt:

Reduktion des Chinons zu Hydrochinon und Chinhydron in Alkohol-, Äther- und Glycerinlösung; Reduktion des Benzophenons zu Benzopinakon, des Benzils zu Benzylbenzoin und des Vanillins zu Dehydrovanillin in Alkohollösung; Umwandlung des o-Nitrobenzaldehyds in o-Nitrobenzoesäure, bezw. deren Äthylester in Benzol-, bezw. Alkohollösung; endlich die Umwandlung, die *o*-Nitrobenzoesäure in Paraldehyd erfährt. Sämtliche Reaktionen werden nur von blauviolettem und nicht von rotem Licht bewirkt, was zugleich ihre photochemische Natur beweist.

G. Bruni.

---

53. Neuere Untersuchungen über feste Lösungen von G. Bruni. (Rend. Accad. Lincei 1902, II, 187—195). Die hier beschriebenen Untersuchungen, die gemeinschaftlich mit L. Mascarelli und M. Padoa ausgeführt wurden, bilden eine Fortsetzung der Arbeiten des Verfassers über die Beziehungen zwischen der Konstitution chemischer Verbindungen und ihrer Fähigkeit, zusammen zu kristallisieren. Es wurde auch versucht, einige bei organischen Stoffen früher aufgefundene Regelmässigkeiten auf anorganische Körper auszudehnen und umgekehrt. Die untersuchten Spezialfälle sind nach der vom Verf. angegebenen Klassifikation der Isomorphogenen angeordnet (Ahrens, Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge 7, 12. Heft).

Zweite Reihe: *H, OH.* Mit Bernsteinsäuredimethylester zeigen seine Mono- und Dihydroxylderivate, nämlich die Dimethylester der Äpfel-, *r*-Wein- und Traubensäure, keine Neigung, feste Lösungen zu bilden; ebensowenig die inaktive Mandelsäure, $C_6H_5.CHOH.COOH$, mit der entsprechenden Phenylessigsäure, $C_6H_5.CH_2.COOH$. Die Fähigkeit eines Stoffes, mit seinen hydroxylhaltigen Derivaten feste Lösungen zu bilden, ist, soweit das Hydroxyl an eine offene Kette gebunden ist, nicht vorhanden; sie tritt aber bei Verbindungen mit hohem Molekulargewicht ein, wie Verf. bei den isomeren Hydro- und Isohydrobenzoin, $C_6H_5.CHOH.CHOH.C_6H_5$, in Dibenzyl, $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$, auffand.

Verf. untersucht ferner, ob auch zwischen Ammonium- und Oxyammoniumderivaten die Bildung fester Lösungen stattfinden kann; tatsächlich erhielt er Mischkristalle des Hydroxylaminalauns mit Ammoniumalaun und beobachtete auf kryoskopischem Wege das Mitkristallisieren des *p*-Tolylhydroxylamins mit *p*-Toluidin, und des α-Naphtylhydroxylamins mit α-Naphtylamin.

Zweite und dritte Reihe: *H, OH, NH_2.* Die für Bildung fester Lösungen charakteristische kryoskopische Anomalie ist bei Lösungen von *p*-Toluidin in *p*-Kresol gering, bei Gemischen von Verbindungen mit höherm Molekulargewicht, wie α-Naphtol in α-Naphtylamin und symmetrischem Tribromanilin in symmetrischem Tribromphenol ausserordentlich stark; es ist somit anzunehmen, dass die entsprechenden *OH*- und NH_2-haltigen Verbindungen, welche die oben genannte Gruppe in einer geschlossenen Kette enthalten, fähig sind, zusammen zu kristallisieren.

Fünfte Reihe: $CH{=}$, $N{=}$. Der sogenannte *n*-Phenylbenzaldoximäther oder Benzylidenphenylhydroxylamin $C_6H_5.CH-N.C_6H_5$ bildet mit Azoxybenzol $C_6H_5.N-N.C_6H_5$ feste Lösungen, wie früher zwischen Benzylidenanilin, $C_6H_5.CH=N.C_6H_5$, und Azobenzol, $C_6H_5.N=N.C_6H_5$, bewiesen wurde. Verf. weist auf ihre

analoge Bildungsweise als Kondensationsprodukte von Benzaldehyd, bezw. Nitrosobenzol mit Phenylhydroxylamin und Anilin hin und vermutet also, dass auch Aldehyd- und Nitrosoverbindungen Mischkristalle geben. Dies wurde tatsächlich bei Lösungen von *o*-Nitrosobenzoesäureäthylester, $C_6H_4\begin{matrix}NO & (1)\\ COOC_2H_5 & (2)\end{matrix}$ in Phtalaldehydsäureäthylester, $C_6H_4\begin{matrix}CHO & (1)\\ COOC_2H_5 & (2)\end{matrix}$ bestätigt.

Cyanurchlorid, $C_3Cl_3N_3$, gibt, im symmetrischen Trichlorbenzol, $C_3Cl_3(CH)_3$, gelöst, ganz normale Gefrierpunktserniedrigungen; aus dieser Tatsache lassen sich jedoch sichere Schlüsse gegen die angebliche cyklische Konstitution der Cyanurderivate vorläufig nicht ziehen.

Siebente Reihe: $-CH_2-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$. Boëris fand früher, dass Tolan mit Stilben und Dibenzyl isomorph ist. Nach Versuchen des Verf. findet Bildung fester Lösungen zwischen Acetylendicarbonsäure- und Bernsteinsäuredimethylester statt; ebenfalls zwischen Phenylpropiolsäure, $C_6H_5.C\equiv C.COOH$, und Phenylpropionsäure, $C_6H_5.CH_2-CH_2-COOH$, sowie zwischen Phenylpropiolsäuremethylester und Zimmtsäuremethylester.

Ferner wurde die Substitution zweier Halogene durch ein Sauerstoffatom studiert und hierbei das Zusammenkristallisieren von

Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}O$, mit Phtalylchlorid, $C_6H_4\begin{matrix}CCl_2\\ CO\end{matrix}O$,

beobachtet, was ein organisches Analogon zu dem bekannten Isomorphismus zwischen Jodaten, KJO_2O, und Fluojodaten, KJO_2Fl_2, (Weinland) bildet. Endlich ist β-Chlornaphtalin isomorph mit β-Naphtol, was der isomorphen Vertretung von *Fl* oder *Cl* durch *OH*-Gruppen bei einigen natürlichen Phosphaten (Apatit), Silikaten (Topas) und andere Mineralien entspricht. Hydrochinon und *p*-Dichlorbenzol zeigen dagegen zwar morphotropische Beziehungen, jedoch keine Neigung, zusammen zu kristallisieren. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Bei der betreffenden kryoskopischen Untersuchung wurden die molekularen Depressionskonstanten folgender Lösungsmittel neu bestimmt: Phtalylchlorid: $K = 98{\cdot}5$; Zimmtsäuremethylester: $K = 71$; symmetrisches Trichlorbenzol: $K = 87$; Phtalaldehydsäuremethylester: $K = 60{\cdot}5$; Azoxybenzol: $K = 85$; symmetrisches Tribromphenol: $K = 204$; letzterer Körper besitzt somit die höchste Konstante unter den organischen Stoffen. *G. Bruni.*

---

54. Über die Existenz der kolloidalen Wolframsäure. Reaktion zwischen Salzsäure und Natriumwolframat von N. Pappadà. (Gazz. chim. ital. 1902, II, 22—28). Unterwirft man eine nach der im Titel erwähnten Reaktion gewonnene Lösung der Dialyse, so geht das unzersetzte Wolframat hindurch; in dem Dialysator bleibt Wolframsäure mit Spuren des Natriumsalzes. Diese Tatsache wurde schon von Sabanejeff beobachtet, der infolgedessen die von Graham behauptete Existenz der kolloidalen Wolframsäure verneinte und das Kolloid als ein saures Metawolframat auffasste. Der Verf. meint jedoch, es sei hier eine kolloidale Lösung der Wolframsäure in der Lösung des unzersetzten Wolframats (?) vorhanden, und hält die Existenz der kolloidalen Säure für bewiesen. Der Ref., der sich mit der Frage auch beschäftigt hat, kann diese Meinung durchaus nicht teilen und hält die Sabanejeffsche Auffassung für die richtige. *G. Bruni.*

---

55. Untersuchungen über das Brechungsvermögen heterocyklischer Verbindungen von G. Pellini und D. Loi. (Gazz. chim. ital. 1902, II, 197—208). Für Benzollösungen wurden bei Anwendung von H_α-Licht folgende Werte erhalten:

	$(n-1)M.v$		$\frac{n^2-1}{n^2+2}M.v$	
	beob.	ber.	beob.	ber.
Akridin	111·66 112·09	96·26	62·61 62·36	54·99
Dihydroakridin	99·86 99·49	98·86	56·90 57·56	57·07
α-Naphtochinolin	106·46 107·89	96·26	60·53 60·16	54·99
Tetrahydro-α-naphtochinolin	109·42 110·12	99·06	61·12 61·61	57·37
β-Naphtochinolin	105·92 105·77	96·26	60·05 59·67	54·99
Tetrahydro-β-naphtochinolin	107·71 106·12	99·06	61·06 61·01	57·37

Mit Ausnahme des Dihydroakridins zeigen also sämtliche Verbindungen ganz anormale Brechungsvermögen; bei Körpern, die einen nicht hydrierten kondensierten Kern enthalten, stehen also die Regeln von Brühl und Gladstone wie die Theorie der zentrischen Valenzen mit den Tatsachen nicht im Einklang. *G. Bruni.*

---

56. Über die Löslichkeit des Silberchlorids bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen von Bice Finzi. (Gazz. chim. ital. 1902, II, 324—329). Es war schon lange bekannt, dass $AgCl$ in Lösungen von Quecksilbersalzen etwas löslich ist; die Verfasserin untersucht nun quantitativ den Verlauf der doppelten Umsetzung zwischen Quecksilberchlorid und Silbernitrat, -sulfat und -acetat; in keinem Falle findet eine vollständige Fällung statt. Unter Anwendung von gleichwertigen Mengen $HgCl_2$ und $AgNO_3$ erhielt sie z. B. je nach der Konzentration 87·11—92·72% der theoretischen Menge $AgCl$. Besonders zu bemerken ist, dass die filtrierte Flüssigkeit einen Niederschlag sowohl mit Salzsäure als mit Silbernitrat liefert. Die Anwesenheit eines Überschusses sowohl von $HgCl_2$ als von Silbersalzen vermehrt die Menge des gefällten $AgCl$.

Ausgedehntere Versuche, sowie eine theoretische Besprechung solcher Gleichgewichtserscheinungen werden später zur Veröffentlichung kommen. *G. Bruni.*

---

57. Elektrosynthese in der Gruppe der Nitroderivate von C. Ulpiani und O. Gasparini. (Gazz. chim. ital. 1902, II, 235—242). Durch Elektrolyse des Ammoniumsalzes des Nitromalonsäureesters, $NH_4O_2N{=}C\langle^{CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5}$, wird der Äthandinitrotetrakarbonsäureester, $O_2N{-}C(CO_2C_2H_5)_2{-}C(CO_2C_2H_5)_2{-}NO_2$, gebildet.

G. Bruni.

---

58. Über die Affinitätsgrössen halogenierter Oxybenzoesäuren in Beziehung zu ihrer Konstitution von A. Coppadoro (Gazz. Chim. Ital. 1802, I, 537—573). Verf. bestimmte nach der Ostwaldschen Methode der Leitfähigkeitsmessung die Affinitätsgrösse folgender Säuren (von G. Mazzara und Schülern dargestellt):

1.	$C_6H_3.Cl.OH.COOH$ (5:2:1)	Smp. 172°	$K = 0{\cdot}197$
2.	$C_6H_3.Cl.OCH_3.COOH$ (5:2:1)	„ 118°	0·0133
3.	$C_6H_2.Cl_2.OH.COOH$ (3:5:2:1)	„ 219°	0·464
4.	$C_6H_2.Cl_2.OCH_3.COOH$ (3:5:2:1)	„ 167°	0·137
5.	$C_6H_3.Cl.OH.COOH$ (2:3:1)	„ 157°	0·140
6.	$C_6H_3\,Cl.OH.COOH$ (6:3:1)	„ 178°	0·140
7.	$C_6H_3.Cl\,OCH_3.COOH$ (6:3:1)	„ 169°	0·137
8.	$C_6H_2\,Cl_2.OH\,COOH$ (2:6:3:1)	„ 124°	2·26
9.	$C_6H_2\,Cl.Br.OH.COOH$ (2:6:3:1)	„ 118°	2·34
10.	$C_6H_2.Cl.Br\,OH.COOH$ (6:4:3:1)	„ 195°	0·200
11.	$C_6H_3.Cl.OH.COOH$ (3:4:1)	„ 170°	0·00567
12.	$C_6H.Cl_2.(OH)_2.COOC_2H_5$	„ 105°	0·00044
13.	$C_6H_2.COOCH_3.(OH)_3$ (1:3:4:5)	„ 193° (mit $1^1/_4\,H_2O$)	0·0000093
14.	$C_6H_2.COOC_2H_5.(OH)_3$ (1:3:4:5)	„ 190° (mit $2^1/_2\,H_2O$)	0·0000090
15.	$C_6H.Cl.COOCH_3.(OH)_3$ (2:1:3:4:5)	„ 160° (mit $1\,H_2O$)	0·000025
16.	$C_6H.Cl.COOC_2H_5.(OH)_3$ (2:1:3:4:5)	„ 107° (mit $1^1/_2\,H_2O$)	0·000018
17.	$C_6.Cl_2.COOCH_3.(OH)_3$ (2:6:1:3:4:5)	„ 170° (mit $1^1/_2\,H_2O$)	0·000060
18.	$C_6.Cl_2.COOC_2H_5.(OH)_3$ (2:6:1:3:4:5)	„ 153° (mit $1^1/_2\,H_2O$)	0·000042
19.	$C_6.Br_2.COOCH_3.(OH)_3$ (2:6:1:3:4:5)	„ 169° (mit $1^1/_2\,H_2O$)	0·00011.

Die Dissociationskonstante der Verbindung 10 beweist, dass die ihr früher zugeschriebene Formel $C_6H_2.Cl.Br.OH.COOH$ (6:2:3:1) unrichtig war, denn eine Säure von dieser Konstitution müsste eine Konstante von derselben Grössenordnung wie die Verbindungen 8 und 9 besitzen; die richtige Formel soll daher die oben angegebene oder die andere (6:5:2:1) sein. *G. Bruni.*

---

59. Über die elektrische Leitfähigkeit einiger isolierender Flüssigkeiten und ihrer Gemische von G. Di Ciommox (Nuovo Cimento [5] **3**, 97—121). Der Verf. bestimmte den elektrischen Widerstand einiger isolierender Flüssigkeiten und erhielt folgende Zahlenwerte:

Benzol	spezifischer	Widerstand	$8{\cdot}5 \cdot 10^{13}$
Toluol	„	„	$7{\cdot}1 \cdot 10^{13}$
Xylol (meta)	„	„	$1{\cdot}3 \cdot 10^{14}$
Cumol	„	„	$0{\cdot}6 \cdot 10^{14}$
Brombenzol	„	„	$9{\cdot}9 \cdot 10^{9}$
Carven	„	„	$3{\cdot}3 \cdot 10^{11}$
Heptan	„	„	$4{\cdot}1 \cdot 10^{14}$
Tetrachlorkohlenstoff	„	„	∞
Chloroform	„	„	$4{\cdot}7 \cdot 10^{9}$
Schwefelkohlenstoff	„	„	$1{\cdot}2 \cdot 10^{12}$

Verf. studierte auch das Leitvermögen einiger Mischungen der oben erwähnten Verbindungen; für die zwei bestuntersuchten Fälle ergaben sich die hier zusammengefassten Resultate:

Benzol + Toluol:

Toluol in Volum-%	0	0·15	1·0	6·0	21·0	37·0	50·0	71·0	99·9	100
Spez. Widerstand	8·5	7·8	7·3	4·1	4·0	2·6	1·3	2·0	4·1	$7·1 \times 10^{12}$

Xylol (meta) + Cumol.

Cumol in Volum-%	0	3	4	29	41	69	86	99·85	100
Spez. Widerstand	1·3	2·7	2·5	1·9	1·9	1·9	1·0	0·7	$0·6 \times 10^{14}$.

Der Widerstand der Gemische ist also bald grösser, bald kleiner als derjenige der Bestandteile; allgemeine Schlussfolgerungen lassen sich somit nicht ziehen.

G. Bruni.

---

60. Über Lösungswärme von A. Varali-Thevenet (Nuovo Cimento [5] 4, 185—192). Der Verf. löst in einer gewissen Menge Wasser wachsende Mengen eines Salzes bis zur Sättigung und bestimmt mittels des Eiskalorimeters die partielle Lösungswärme. Bei sechs Versuchsreihen mit $NaCl$, KCl, $NaNO_3$, KNO_3, Na_2SO_4 und K_2SO_4 findet er, dass für nicht allzu verdünnte Lösungen diese partiellen Lösungswärmen mit wachsender Konzentration abnehmen, und zwar mit fast genauer Proportionalität; bei sehr verdünnten Lösungen erfolgt diese Abnahme schneller als jene der Verdünnung. *G. Bruni.*

---

61. Osmotische Untersuchungen über Infusorien und über die „Limnaea stagnalis" von P. Enriques (Rendic. Accad. Lincei 1902, I. 340—347, 392—397, 440—448 und 495—499). *G. Bruni.*

62. Die biologische Rolle des Calciums. I. Teil. Die gegenseitige Einwirkung zwischen dreibasischem Natriumcitrat und Calciumion. II. Teil. Das Calcium in der Blutgerinnung von L. Sabbatani (Memorie Accad. Torino [2] **51**, 267—305 und **52**, 213—257). Herr Enriques studiert das Verhalten einiger Infusorien und der Limnaea bei verschiedenen Lebensbedingungen, nämlich, wenn sie mit isotonischen, hyper- oder hypotonischen Lösungen in Berührung kommen.

Herr Sabbatani untersucht in den oben citierten und zahlreichen andern sehr eingehenden Arbeiten die verschiedene Rolle, die das Calcium in dem Organismus spielt, je nachdem es sich dort als Ion oder als undissociierte Molekeln befindet; ferner die Einwirkung, die einige Salze, insbesondere Natriumcitrat, auf einen gewissen Ionisationszustand ausüben.

Beide Untersuchungsreihen bieten wohl fast ausschliesslich zoologisches, bezw. medizinisches Interesse, dürfen aber hier citiert werden als weiteres Zeichen der erfreulichen Anerkennung und der immer zunehmenden Anwendungen, welche die neuern physikochemischen Theorien und Methoden in naturalistischen und ärztlichen Kreisen finden. *G. Bruni.*

---

63. Über die Magnetisierung der Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen von G. Piaggesi (Nuovo Cimento [2] **4**, 247—270). Der Verf. bestimmt nach der (etwas modifizierten) Methode von Quincke die Änderungen der magnetischen Suszeptibilität des Wassers und der wässrigen Lösungen von $FeSO_4$, $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $MnCl_2$, $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ mit der Temperatur. Die Ergebnisse werden vom Verf. wie folgt formuliert:

1. Der Diamagnetismus nimmt beim Wasser mit wachsender Temperatur ab, und zwar nach einer linearen Funktion.

2. Die magnetische Suszeptibilität des Wassers zwischen 23 und 86° wird durch die Gleichung $k = -0{\cdot}804\ (1 - 0{\cdot}00175\ .\ t)\ .\ 10^{-6}$ ausgedrückt.

3. Die magnetische Suszeptibilität einer Lösung nimmt mit wachsender Temperatur ab.

4. Die Temperaturkoeffizienten der studierten Lösungen sind nahezu gleich und von derselben Grössenordnung wie der Ausdehnungskoeffizient der Gase.

5. Der Wert $T\ .\ K\ .\ 10^6$ hängt nur von der Natur und der Konzentration der Lösung ab, wie allerdings schon Curie bei $FeSO_4$ und Sauerstoff gefunden hatte.

6. Dasselbe Produkt nimmt mit abnehmender Konzentration ab.

G. Bruni.

Bücherschau.

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. Ein Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten von Lassar-Cohn. Dritte Aufl., spezieller Teil, vierter Abschnitt, S. 1077—1241. Hamburg und Leipzig, L. Voss 1903. Preis M. 7.—.

Mit der vorliegenden Lieferung ist das Werk, dessen einzelne Abschnitte mehrfach angezeigt, und dessen allgemeiner Charakter gekennzeichnet worden ist, zu Ende geführt. Es stellt, wie wiederholt sein mag, eine ungemein fleissige Sammlung zahlloser Tatsachen dar, schreit aber auf jeder Seite nach erneuter Durcharbeitung eben dieser Tatsachen mit den Hilfsmitteln der heutigen Chemie, namentlich der physikalischen. Als Unterlage für eine solche Arbeit, die überaus zeitgemäss wäre, wird es dem künftigen Verf. desselben die allergrössten Dienste leisten; inzwischen muss man zufrieden sein, wenigstens das Material säuberlich geordnet bei einander zu haben. *W. O.*

Lehrbuch der kosmischen Physik von Svante August Arrhenius. Zwei Teile, VIII + VIII + 1016 S. Mit 304 Abb. und 3 Taf. Leipzig, S. Hirzel 1903. Preis M. 38.—.

Mit dem lebhaftesten Interesse wird man das neue Werk des berühmten Forschers in die Hand nehmen, in welchem er seine in andern Gebieten bereits vielfach bewährte Fähigkeit, Fernliegendes zusammenzufassen und neue Gesichtspunkte von unerwartetster Beschaffenheit zu eröffnen, auf ein besonders reizvolles und grossartiges Problem gewendet hat. Einzelne Proben seiner Forschungen in diesen Gebieten sind ja den Fachgenossen bereits in den letzten Jahren in Gestalt besonderer Abhandlungen zu Augen gekommen. Doch hat es sich damals immer nur um spezielle Aufgaben gehandelt; mit besonderer Dankbarkeit wird man daher die beiden vorliegenden Bände begrüssen, in welchen unserm Forscher Gelegenheit wird, sich über die verschiedenartigsten Fragen zu äussern und ein zusammenhängendes Bild davon zu geben, wie sich ein mit den modernsten Denkmitteln ausgestatteter und in ihrer Handhabung ungewöhnlich originaler Forscher zu jenen alten Problemen stellt.

Der erste Teil bringt die Physik des Himmels (Fixsterne; Sonnensystem; die Sonne; die Planeten) und die Physik der Erde (Gestalt; Masse und Bewegung; die feste Erdkruste und der Erdinnere; das Wasser auf dem Festlande; die Wellenbewegung des Meeres und der Seen; die Wechselwirkung zwischen Land und See).

Im zweiten Teile wird die Physik der Atmosphäre und der Magnetismus behandelt. Er bringt die Kapitel: Bestandteile der Luft; die Wärmezufuhr zur Erde; die Wärmeverluste der Erde; die Temperatur der Erdoberfläche; die Temperatur der Luft; der Luftdruck; das Wasser in der Atmosphäre, Wolken und Niederschlag; die Winde; Luftwirbel; Theorie der atmosphärischen Zirkulation; Einwirkung der Winde auf die feste Erdoberfläche; die Gewitter; meteorologische Akustik; meteorologische Optik; atmosphärische Elektrizität; die Polarlichter; der Erdmagnetismus.

Zur Kritik fühlt sich der Berichterstatter nicht kompetent; er kann daher nur über den Eindruck der erfrischendsten Anregung berichten, den er aus der Durchsicht des Werkes gewonnen hat. *W. O.*

Lexikon der Kohlenstoffverbindungen von M. M. Richter. Supplement II, umfassend die Literaturjahre 1901 und 1902. X. 499 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss 1903. Preis M. 16.—.

Es ist schon bei Gelegenheit der Anzeige des Hauptwerkes darüber berichtet worden, in welcher glücklichen und wirksamen Weise das Problem der Registrierung der organischen Verbindungen durch den Verf. unter späterer Mitwirkung der deutschen chemischen Gesellschaft gelöst worden ist. Durch die Einrichtung der regelmässigen Supplemente, welche die deutsche chemische Gesellschaft gleichfalls unter ihre Obhut genommen hat, ist nun für absehbare Zeit dafür gesorgt, dass den im organischen Gebiete arbeitenden Chemikern dies unentbehrliche Hilfsmittel immer in Ordnung gehalten und ergänzt wird. Angesichts der Tatsache, dass das erste Hunderttausend organischer Verbindungen bereits überschritten ist, wird die Dringlichkeit einer solchen Organisation augenscheinlich.

Im einzelnen ist über die Ausführung bei der bekannten Gewissenhaftigkeit des Verf. nichts zu sagen, und so wird man den Band mit der Beruhigung zu seinen Vorgängern stellen, dass wenigstens auf diesem Gebiete eine Beherrschung der Hochflut wissenschaftlicher Produktion gelungen ist. *W. O.*

Die Konstitution des Kampfers und seiner wichtigsten Derivate. Die theoretischen Ergebnisse der Kampferforschung monographisch dargestellt von O. Aschan. 117 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1903. Preis M. 3.50.

Nachdem in der Frage nach der angemessensten Formel des Kampfers zur Zeit eine gewisse Einigung erzielt worden ist, wird eine Übersicht der zahlreichen Bemühungen um die Lösung dieses Problems allgemein willkommen sein. Die vorliegende Zusammenstellung gibt nun einen Überblick der Arbeiten, welche zu diesem Ziele geführt haben, und zeigt die ausserordentlichen Mühen, welche die Bearbeitung dieses seit langer Zeit bekannten Stoffes gemacht hat. Die Darstellung ist ausschliesslich auf die bestimmte Aufgabe gerichtet; allgemeine Erörterungen über die Bedeutung derartiger Konstitutionsuntersuchungen, für welche gerade der vorliegende Fall so reichlichen Anlass gibt, finden sich nicht.

Auch lässt sich voraussehen, dass der gegenwärtig erreichte Punkt nicht das Ziel, sondern nur ein vorläufiger Haltepunkt ist. Um zu dieser Ansicht zu kommen, braucht man sich nur des Benzolproblems zu erinnern. Auch dieser sehr viel einfachern Aufgabe gegenüber glaubte man zunächst mit der Kekuléschen Formel alles erreicht zu haben, um in der Folge immer wieder den ganz provisorischen Charakter derartiger Ergebnisse zu erfahren. *W. O.*

Storia della chimica. — I. Amedeo Avogadro e la teoria molecolare; II. Faustino Malaguti e le sue opere von J. Guareschi. 47 und 69 S. Torino, Unione tipografico-editrice.

Als Beitrag zur Geschichte der Chemie hat der Verf. es unternommen, die Biographien einer Reihe bedeutender italienischer Forscher zu schreiben. In der ersten Abhandlung werden das Leben und das Wirken von Amedeo Avogadro geschildert; seine fundamentale Arbeit von 1811 (siehe Ostwalds Klassiker) wird hierbei wörtlich wiedergegeben.

Die zweite Abhandlung widmete der Verf. den Werken von Faustino Malaguti. Wenn auch Malaguti keinen so allgemein bekannten und hervorragenden Teil an der Entwicklung der modernen Chemie hatte wie der berühmte Turineser Physiker, so war er doch ein verdienstvoller und erinnerungswürdiger Gelehrter und Mann. Bologneser von Geburt, wegen politischer Verfolgungen in Frankreich flüchtig und dort später naturalisiert, als Professor in Rennes (wo er 1878 starb) tätig, hinterliess er mehrere wichtige Arbeiten; insbesondere in dem Gebiete des chemischen Gleichgewichtes muss er als ein Vorkämpfer betrachtet werden, denn seine Arbeiten (Ostwald, Allg. Chemie II, 2, 57—60) stammen bereits aus den Jahren 1853—1857 und behandelten das Problem mit grosser Klarheit, wenn sie auch die ihnen gebührende Beachtung damals nicht fanden. Sehr interessant ist ferner der Briefwechsel zwischen Malaguti und Gerhardt.

G. Bruni.

Elettrochimica di M. Le Blanc, tradotto da E. Rossi. XV + 275 S. Milano 1902. Società editrice libraria. Preis L. 3·50.

Unter den kürzern modernen Lehrbüchern der Elektrochemie ist das Le-Blancsche unzweifelhaft das allerbeste, und es war somit ein sehr glücklicher Gedanke, eine Übersetzung derselben dem italienischen Publikum darzubieten. Es wäre hier überflüssig, über die verschiedenen Vorzüge des Originaltextes, die sich natürlich in der Übertragung wiederfinden, zu sprechen. Was die Übersetzung selbst anbetrifft, so muss man sagen, dass sie insbesondere in sprachlicher Hinsicht sehr viel zu wünschen übrig lässt. Der Übersetzer sucht sich in einem Vorwort zu entschuldigen, indem er sagt, er habe vorgezogen, der wissenschaftlichen Präzision die litterarische Eleganz zu opfern. Dies wäre ja im allgemeinen ganz richtig; es gibt aber doch eine gewisse Grenze, die hier zu oft überschritten wird. Wenn z. B. „Flüssigkeitsketten" in „pile di liquido" anstatt „pile a liquidi" übertragen ist, so ist das nicht bloss sprachlich unschön, sondern geradezu widersinnig. *G. Bruni.*

Beiträge zur Thermodynamik des Wassergases. Das Gleichgewicht: $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$.

Von

Oskar Hahn.

(Mit 10 Figuren im Text.)

Inhalt:

Einleitung. — Chemische Vorgänge beim Wassergasprozess. — Ältere Arbeiten. — Eigene Versuche. — I. Versuchsanordnung. a. Darstellung der Gase. b. Das Mischen der Gase. c. Die Heizung des Thermostaten. d. Wahl eines geeigneten Gefässmaterials. e. Der Katalysator. f. Die Erhitzung des Reaktionsgefässes. g. Der Spannungsregulator. h. Die Messung der Temperatur. i. Die automatische Senkung des Überlaufgefässes. — II. Die Gasanalyse. Die Berechnung der Resultate. — III. Vorversuche. Einfluss der Gasbeladungen. — IV. Prüfung des Massenwirkungsgesetzes. — V. Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur. — Schlusswort.

Einleitung.

Die Nutzbarmachung der in der Kohle aufgespeicherten Energie ist eine der wichtigsten Aufgaben der Technik. Mit Hilfe der Dampfmaschinen werden zur Zeit nur etwa 10% der verfügbaren Kohlenenergie in mechanische Arbeit verwandelt. Dieser schlechte Nutzeffekt ist nur zum allergeringsten Teil a conto der Dampfmaschine selbst zu setzen, er ist hauptsächlich bedingt durch die unvollkommene Wärmeübertragung an das als Wärmetransportmittel dienende Wasser. Diese letztere wiederum liegt wohl zum grössten Teil an der unrationellen Wirkungsweise unserer Schornsteine. Man hat nun diese Verluste ganz zu umgehen versucht, dadurch, dass man die Wärme direkt im Motor erzeugt. Auf diesem Prinzip beruhen die Gasmotore und die Dieselmotore. Während nun die letztern, trotz ihres höhern Nutzeffekts, bei uns wegen der hohen Ölpreise nicht rentabel sind, haben die Gasmotore und unter diesen wieder die Kraftgasmotore bereits grosse Bedeutung erlangt. Reines Luftgas wird allerdings nur da verwendet, wo es als Abfallprodukt gewonnen wird — bei den Hohofenanlagen —: dagegen werden Dowson- oder Mischgas, sowie Wassergas schon vielfach zum Betriebe von Gasmotoren dargestellt. Während nun der Dowsongasprozess, wegen des kontinuierlichen Betriebes sich besonders für kleine Kraftanlagen eignet, hat sich das Wassergas wegen seines grössern Heizwertes hauptsächlich in grössern Betrieben Eingang verschafft.

Eine ganz ausserordentliche Verbesserung hat in neuerer Zeit die Rentabilität der Wassergasanlagen wesentlich gesteigert; es ist dies die von Dr. Fleischer herrührende Idee[1]), durch hohen Winddruck und niedrige Brennschicht die Bildung von Kohlenoxyd beim Warmblasen fast ganz zu vermeiden. Unter diesen Verhältnissen ist es möglich, im Gasmotor etwa 20% der Kohlenenergie, also etwa doppelt so viel, wie mit der Dampfmaschine in mechanische Arbeit umzusetzen, und es lässt sich erwarten, dass bei der verhältnismässig jugendlichen Gasmotorentechnik der Nutzeffekt noch wesentlicher Aufbesserung fähig ist.

Aber nicht nur zur Erzeugung mechanischer Arbeit, sondern auch als Ersatz-, bez. Zusatzmittel für das Leuchtgas, sowie zur Erzeugung hoher Temperaturen, wie sie für Schmelz- und Schweissprozesse erforderlich sind, dürfte das Wassergas von ganz hervorragender Bedeutung sein.

Für die Verwendung vergaster Brennstoffe sprechen neben diesen technischen Vorzügen auch hygienische Gründe, denn:

1. wird, wegen der innigern Mischung mit der Luft, eine vollständige, also russfreie, Verbrennung erzielt, und

2. wird durch die regelmässig vorgenommene Waschung der Gase die schweflige Säure zurückgehalten, so dass die mit Recht so gefürchtete Vergiftung der Grossstadtatmosphäre mit diesem schädlichen Gase verhütet wird.

So wichtig nun das Wassergas für die Praxis ist, so interessant ist seine Bildung vom theoretischen Standpunkte aus. Es handelt sich um den bisher noch nicht untersuchten Fall einer Reaktion zwischen vier Gasen und einer festen Phase[2]). Der mathematische Ansatz des Reaktionsverlaufes dürfte allerdings, wegen der Verkettung der in Betracht kommenden Reaktionen, nicht ganz einfach sein, dagegen bietet die Formulierung der Gleichgewichtsbeziehungen keinerlei Schwierigkeiten (vergl. Seite 515). Es erschien daher zweckmässig, sich zunächst nur mit der Untersuchung dieses Gleichgewichtszustandes zu befassen. Für die Praxis sind diese Untersuchungen wohl auch die wichtigern, da es sich hier nur um die Erzielung eines möglichst günstigen Endresultats handelt; dasselbe wird aber dem Gleichgewichtszustand um so näher kommen, je höher die Temperatur ist. In der Praxis ist man nun schon aus andern Gründen — Vermeidung zu reichlicher Kohlensäurebildung, Ausnutzung des Wasserdampfes — ge-

[1]) Siehe auch: M. Geitel, Das Wassergas und seine Verwendung in der Technik. Berlin, Verlag von G. Siemens.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^2, I. Teil, 948.

nötigt, die Temperatur hoch zu halten, so dass die Resultate der Gleichgewichtsmessungen wahrscheinlich mit grosser Annäherung auf die Praxis anwendbar sind.

Chemische Vorgänge beim Wassergasprozess.

Die Reaktionen, welche beim Wassergasprozess in Frage kommen, sind folgende:

$$\begin{aligned}
&\text{I.} \quad C + H_2O = CO + H_2\\
&\text{II.} \quad C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2\\
&\text{III.} \quad CO_2 + H_2 = CO + H_2O\\
&\text{IV.} \quad CO_2 + C = 2CO
\end{aligned}$$

Dieselben werden sich voraussichtlich auch alle vier an der Bildung des Wassergases beteiligen; zur Veranschaulichung des Prozesses genügen jedoch schon die beiden ersten, da sich III. und IV. aus I. und II. ableiten lassen. Ebenso, wie die Gleichungen selbst, stehen natürlich auch ihre Gleichgewichtskonstanten in enger Beziehung zu einander. Am deutlichsten wird dies, wenn wir die freien Energien mit in die Gleichung aufnehmen. Wir erhalten dann:

$$\begin{aligned}
&\text{I.} \quad C + H_2O = CO + H_2 - RT\lg K_1\\
&\text{II.} \quad C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 - RT\lg K_2\\
\hline
&\text{I.} - \text{II.} \quad CO_2 + H_2 = CO + H_2O - (RT\lg K_1 - RT\lg K_2)\\
&\qquad\qquad = CO + H_2O - RT\lg K_3
\end{aligned}$$

folglich:

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2}.$$

$$\begin{aligned}
&2.\text{I.} \quad 2C + 2H_2O = 2CO + 2H_2 - 2RT\lg K_1\\
&-\text{II.} \quad C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 - RT\lg K_2\\
\hline
&2.\text{I.} - \text{II.} \quad C + CO_2 = 2CO - (2RT\lg K_1 - RT\lg K_2)\\
&\qquad\qquad = 2CO - RT\lg K_4
\end{aligned}$$

folglich:

$$K_4 = \frac{K_1^2}{K_2}.$$

Die Untersuchungen werden dadurch, dass wir es eigentlich mit vier sich gleichzeitig abspielenden Vorgängen zu tun haben, vom theoretischen Standpunkte aus nicht erschwert, solange wir nur den Gleichgewichtszustand ins Auge fassen. Nach dem Daltonschen Gesetz verhalten sich ja die einzelnen Reaktionen so, als ob die reaktionsfremden Gase nicht vorhanden wären. Wir könnten also die vier Gleichgewichtskonstanten:

$$K_1 = \frac{CO.H_2}{H_2O},$$

$$K_2 = \frac{CO_2.H_2^2}{H_2O^2},$$

$$K_3 = \frac{CO.H_2O}{CO_2.H_2},$$

$$K_4 = \frac{CO^2}{CO_2}$$

für jede Temperatur durch einen einzigen Versuch ermitteln, wenn wir — analog der technischen Wassergasdarstellung — glühende Kohlen, deren Temperatur wir natürlich kennen müssten, mit Wasserdampf bis zum Gleichgewicht reagieren liessen. Wenn ich nun trotzdem diesen direkten Weg nicht eingeschlagen, sondern — einem Vorschlage von Prof. Ostwald folgend — mich zunächst mit dem Studium der Reaktion III beschäftigt habe, an die sich später in einer besondern Arbeit noch die Reaktion IV anschliessen soll, so liegen dafür mehrere Gründe vor.

1. Nimmt die Konzentration des Wasserdampfes bei Gegenwart von fester Kohle so kleine Werte an, dass deren Bestimmung und mithin auch die der Gleichgewichtskonstanten mit grossen Fehlern behaftet ist.

2. Erschien es vorteilhaft, möglichst einfache Reaktionen zu untersuchen und vor allem die Unsicherheiten, die durch die verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen bedingt sind, von dem eigentlichen Wassergasgleichgewicht zu trennen.

3. Ist es interessant genug, das Massenwirkungsgesetz für so extreme Temperaturen noch bestätigen zu können. Hierzu aber bietet sich keine bessere Gelegenheit, als die Untersuchung der Reaktion III.

Wie gross die Fehler bei Gegenwart von fester Kohle werden können, geht am besten aus den Zahlen Harries'[1]) (Tabelle 1) hervor. Derselbe leitete Wasserdampf durch ein erhitztes Rohr, welches mit Kohlenstücken angefüllt war. Die Gasgeschwindigkeiten v waren allerdings durchweg recht erheblich, so dass wohl auch nicht in allen Fällen Gleichgewichtszustände erreicht worden sind. Die Arbeit selbst ist leider nirgends näher beschrieben. Die Daten sind der Arbeit Luggins entnommen, aber auch die Mitteilung Buntes auf der 33. Jahresversammlung des „Deutschen Vereins von Gas- und Wasser-

[1]) Journal für Gasbeleuchtung **41**, 712.

fachmännern" zu Dresden[1]) enthält nur diese Tabelle, aus der man nicht ersehen kann, ob auch Versuche mit andern Geschwindigkeiten bei gleichbleibender Temperatur ausgeführt worden sind.

Die vorletzte Reihe gibt die Werte von K_3, die sich aus Harries' Zahlen ergeben, wieder, während die letzte die Zahlen enthält, die von Luggin aus Horstmanns Messungen für die betreffenden Temperaturen berechnet worden sind. Auf die Berechnungsweise wird später noch ausführlicher eingegangen werden, vorläufig genügt es, darauf hinzuweisen, dass diese Zahlen fast identisch mit den von mir gefundenen sind.

Tabelle 1.

T	H_2	CO	CO_2	H_2O	v L/Sek.	K_3 (beob.)	K_3 (ber.)
674	8·41	0·63	3·84	87·12	0·9	1·70	0·49
758	22·28	2·67	9·23	65·82	1·8	0·85	0·70
838	28·68	6·04	11·29	54·09	3·66	1·01	0·98
838	32·77	7·96	12·11	47·15	3·28	0·94	0·98
861	36·48	11·01	13·33	39·18	5·3	0·89	1·07
954	44·43	32·70	5·66	17·21	6·3	2·25	1·41
1010	47·30	48·20	1·45	3·02	6·15	2·12	1·65
1060	48·84	46·31	1·25	3·68	9·8	2·78	1·88
1125	50·73	48·34	0·60	0·303	11·3	0·48	2·11

Sowohl aus den beträchtlichen Schwankungen, wie aus der zum Teil recht schlechten Übereinstimmung mit den Lugginschen Zahlen folgt, dass Störungen vorhanden waren, welche für die Ermittlung von K_3 beträchtliche Fehler zur Folge hatten.

Ältere Arbeiten.

Die wissenschaftlichen Untersuchungen über das Wassergas reichen bis zum Jahre 1801 zurück. Schon Clement und Désormes[2]) haben sich in ihrer Arbeit: „Über das gasförmige Kohlenstoffoxyd", mit dem Wassergasprozess beschäftigt. Sie sagen darüber folgendes: „Lässt man Wasserdämpfe durch ein Rohr gehen, das viel Kohle enthält, so geben sie ein Gemenge von kohlensaurem Gas, kohligtsaurem Gas und Wasserstoffgas." Das auf diesem Wege erhaltene Gas hatte nach ihren Angaben folgende Zusammensetzung:

Wasserstoff	56·22
Kohlenoxyd	28·96
Kohlensäure	14·63
Grubengas	0·19
	100·00

[1]) Journal für Gasbeleuchtung **37**, 82. [2]) Gilberts Ann. **9**, 423.

1839 hat dann Bunsen[1]) im Anschluss an seine Untersuchungen: „Über die gasförmigen Produkte des Hohofens", diese Versuche wiederholt und ist zu fast genau denselben Zahlen gelangt. Durch Zufall ist hier das Volumenverhältnis von Wasserstoff : Kohlenoxyd : Kohlensäure nahezu gleich 4 : 2 : 1.

Als nun Bunsen 1853 Wasserstoff-Kohlenoxydgemenge mit unzureichenden Sauerstoffmengen im Eudiometer verpuffte, um das Verhältnis der Verwandtschaften von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu Sauerstoff zu ermitteln[2]), zeigte sich zufälligerweise wieder, dass die hier entstandenen Oxydationsprodukte, Kohlensäure und Wasserdampf wiederum in einem einfachen stöchiometrischen Verhältnis zu einander standen, welches sich sprungweise änderte bei stetiger Veränderung der Ausgangsstoffe. Er schloss daraus, dass es sich hier um eine allgemeine Erscheinung handle, umsomehr, als auch die teilweise Verbrennung des Cyans zu demselben Resultate führte. Bunsens Annahme wurde zwar 1857 von Langlois[3]), welcher sich mit der Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohlen beschäftigte, widerlegt, aber 1874 von E. v. Meyer[4]) nochmals vollauf bestätigt. Vier Jahre später hat dann Horstmann[5]) die Versuche Bunsens wiederholt. Er verwendete anfangs sorgfältig getrocknete Gase und beobachtete einen vollkommen stetigen Verlauf, wobei die Bunsenschen Versuche zum Teil recht erheblich aus der gefundenen Kurve herausfallen. Da diese Abweichungen sich keineswegs durch Beobachtungsfehler erklären lassen und noch dazu alle nach einer Seite liegen, so vermutete Horstmann, dass die Verwendung feuchter Gase mit verschiedenem Wasserdampfgehalt hierfür verantwortlich zu machen sei. Er stellte daher eine grosse Anzahl von Versuchen mit feuchten Gasen an; das Resultat war, dass diese Versuche alle die erwartete Abweichung zeigten, ohne jedoch irgendwo auf eine sprungweise Änderung oder auf eine Bevorzugung ganzzahliger Verhältnisse hinzudeuten. Um nun die Vermutung, dass die Verbrennungsprodukte auf die verbrannten Mengen von Einfluss seien, zu prüfen, wurden auch noch Versuche mit Zusatz von Kohlensäure angestellt. Auch diese ergaben, dass der Anteil des Kohlenoxyds, welcher sich an der Verbrennung beteiligt, durch Zusatz von Kohlensäure herabgedrückt wird. Durch theoretische Betrachtungen kommt Horstmann zu dem Schlusse, dass das Verhältnis der Verbrennungsprodukte proportional

[1]) Pogg. Ann. **46**, 193. [2]) Lieb. Ann. **85**, 137.
[3]) Ann. Chim. Phys. (3) **51**, 322.
[4]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **10**, 273.
[5]) Lieb. Ann. **190**, 228.

sei mit dem Verhältnis der unverbrannt gebliebenen, brennbaren Gase. Diese vermutete Gesetzmässigkeit findet er in der Tat auch bestätigt, aber nur in dem Falle, dass von dem beliebig zusammengesetzten Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch derselbe Prozentsatz verbrennt, d. h. wenn auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, dessen prozentische Zusammensetzung gleichgültig ist, immer derselbe Prozentsatz Sauerstoff entfällt. Dass es nur darauf ankommt, wie gross der verbrennende Anteil ist, geht auch noch aus andern, von Horstmann angestellten Versuchen hervor, bei denen ein Teil des Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches durch Stickstoff ersetzt wurde. Auch diese Versuche gehorchen dem oben angeführten Gesetze. So merkwürdig dies auf den ersten Blick erscheint, so wird es doch ohne weiteres klar, wenn wir das von Horstmann ausgesprochene Gesetz formulieren. Es sollte das Verhältnis der Verbrennungsprodukte proportional sein dem Verhältnis der zugehörigen, unverbrannt gebliebenen brennbaren Gase, d. h.:

$$H_2O : CO_2 = \gamma \cdot H_2 : CO,$$

hierin bedeutet γ aber weiter nichts, als die von mir mit K_3 bezeichnete Gleichgewichtskonstante; das Gesetz ist also das Massenwirkungsgesetz nur in etwas veränderter Form. Die Gleichgewichtskonstante wird nun unveränderlich sein, solange die Temperatur dieselbe ist. Die Temperatur hängt aber ab 1. von der Reaktionswärme und 2. von der Wärmekapazität der Gase. Solange die Sauerstoffkonzentration den gleichen Prozentsatz der Gesamtkonzentration ausmacht, wird die Reaktionswärme nur davon abhängen, ob mehr Wasserstoff oder mehr Kohlenoxyd zur Verbrennung gelangt. Die Verbrennungswärmen des Kohlenoxyds und des Wasserstoffs sind nun aber nicht allzusehr voneinander verschieden, auch wird es sich nur darum handeln, dass ein Teil der Verbrennungswärme des einen Gases durch die Verbrennung einer gleichen Menge des andern Gases ersetzt wird. Die Unterschiede in den Reaktionswärmen werden also nicht sehr erheblich sein. Die Wärmekapazität wird aber nahezu unabhängig von einem etwaigen Stickstoffzusatz sein, da nach Angaben von Mallard und Le Chatelier die mittlern Molekularwärmen der sogenannten permanenten Gase alle gleich gross sind. Es wird also auch die Verbrennungstemperatur durch den Stickstoffzusatz nur wenig geändert werden, so dass γ nahezu konstant bleibt. Wird aber der Prozentsatz des zugesetzten Sauerstoffs variiert, so ändert sich natürlich die Temperatur, und mit ihr auch γ. Die Abhängigkeit des γ von der Temperatur ist bereits von Horstmann vermutet worden. Horstmann hat sogar unter Zugrundelegung von Bunsens Temperaturbestimmungen die zugehörigen Temperaturen er-

mittelt. Da nun aber das von Bunsen verwendete Manometer, infolge seiner Trägheit, zu geringe Drucke anzeigte, so sind diese Temperaturen alle zu niedrig. Es ist noch zu erwähnen, dass Bunsen nach dem Erscheinen der Horstmannschen Arbeit seine Meinung geändert und dies in seinen „Gasometrischen Methoden" zum Ausdruck gebracht hat. Später sind dann von Hoitsema[1]) sowohl für Horstmanns Versuche, wie für die von Macnab und Ristori[2]), welch letztere sich auf die Zersetzung fester Explosivstoffe beziehen, die Explosionstemperaturen berechnet worden, unter Zugrundelegung der mittlern Molekularwärmen der Gase, die von Mallard und Le Chatelier, aus den Werten von Sarrau und Vieilles Druckbestimmungen an flüssigen und festen Explosivstoffen, ermittelt worden sind. Es sind dies folgende:

Für	Permanente Gase	$4{\cdot}76 + 0{\cdot}00122\,t$
	Kohlensäure	$6{\cdot}50 + 0{\cdot}00387\,t$
	Wasserdampf	$5{\cdot}78 + 0{\cdot}00286\,t$

gerechnet zwischen 0^0 und t^0 Cels.

Diese Molekularwärmen sind dann von Hoitsema auch noch zur Bestimmung der Änderung der Wärmetönung verwendet worden, die offenbar gleich sein muss der Differenz der Wärmekapazitäten der Ausgangs- und der Endprodukte. Da nun aber von Berthelot die Wärmetönung der Reaktion:

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O + q$$

für Zimmertemperatur ermittelt worden war, so konnte Hoitsema auch direkt die Wärmetönung als Funktion der Temperatur bestimmen. Berthelot fand für $t = 15^0$ $q = 10100$ kal. Es ergibt sich dann:

$$q = -10111 + 0{\cdot}72\,t + 0{\cdot}00101\,t^2.$$

Hieraus berechnete Hoitsema, dass für $t = 2825^0$ die Wärmetönung $q = 0$ wird. Er schloss dann aus der van't Hoffschen Gleichung:

$$-\frac{d\log K}{dT} = \frac{q}{RT^2},$$

dass für diese Temperatur K durch ein Maximum gehen müsse. In der Tat zeigen die Horstmannschen Versuche bei ca. 2700^0 ein deutliches Maximum, wie aus der Kurve (Fig. 1) hervorgeht. Luggin[3]) hat schliesslich diese Gleichung integriert und erhält:

$$\log K = -\frac{5116}{T} - 0{\cdot}1947\log T - 0{\cdot}000505\,T + C$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **25,** 690 (1898).
[2]) Proc. Roy. Soc. **56,** 8.
[3]) Journal für Gasbeleuchtung **41,** 712.

(hierin bedeutet T die absolute Temperatur). Die Integrationskonstante ermittelt er, indem er für 2825° (das ist die Temperatur, für welche K sein Maximum erreichen soll) Horstmanns Maximalwert $K = 6{\cdot}25$ einsetzt. Es ergibt sich dann:

$$C = +5{\cdot}716^{1}).$$

Für die Rechnung bequemer ist der Briggsche Logarithmus:

$$\log K = -\frac{2232}{T} - 0{\cdot}08463 \log T - 0{\cdot}0002203\, T + 2{\cdot}4943.$$

Nach dieser Formel sind die berechneten K_3-Werte in Tabelle 1 ermittelt worden.

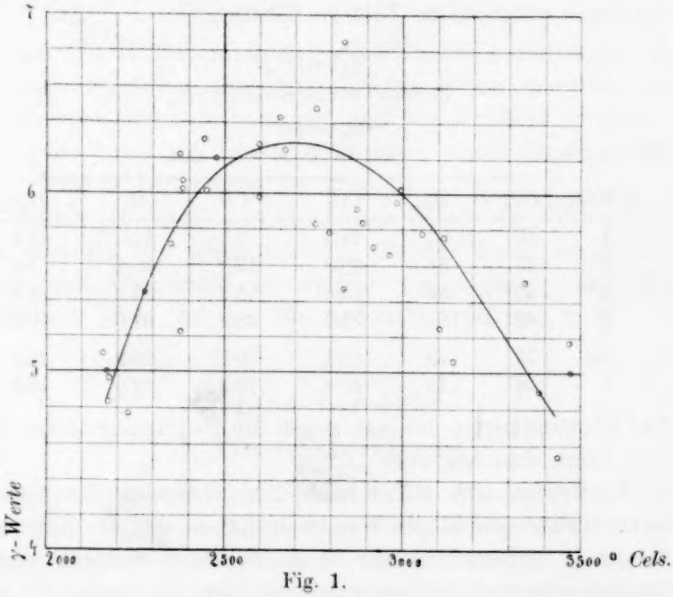


Fig. 1.

Wenn nun auch die gute Übereinstimmung für $K_{\text{Max.}}$ für die Richtigkeit der so ermittelten K-Werte spricht, so liegt doch einerseits prinzipiell das Bedenken vor, dass, falls die Gase wirklich im Moment der Explosion den der Maximaltemperatur entsprechenden Gleichgewichtszustand erreicht haben, sie auch während der Abkühlung dem einer niedrigern Temperatur entsprechenden zustreben werden; anderseits ist vom praktischen Standpunkt aus einzuwenden, dass die Temperaturen der Explosionsversuche alle viel höher liegen, als die beim Wassergasprozess in Frage kommenden, so dass man über ein Gebiet von nahezu

[1]) Bei Luggin ist wohl versehentlich ein falscher Wert angegeben, gerechnet ist mit dem richtigen.

1000° extrapolieren muss. Es war daher Boudouards Versuchsanordnung[1]) als ein erheblicher Fortschritt zu betrachten. Derselbe arbeitete bei Temperaturen, bei denen der freiwillige Verlauf der Reaktion noch ein sehr langsamer ist; um dennoch in absehbarer Zeit zum Gleichgewicht zu gelangen, beschleunigte er die Reaktion durch Anwendung eines Katalysators (Platin). Nach mehr oder weniger langer Erhitzung wurde dann das Gemisch schnell, mittels einer Quecksilberluftpumpe, aus dem Reaktionsraume entfernt und dann zur Analyse gebracht. Boudouards Resultate sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Seine Versuche sind nun, abgesehen von ihrer geringen Zahl, noch mit verschiedenen prinzipiellen Fehlern behaftet.

Tabelle 2.

Versuche von Boudouard.

Reaktionszeit		Gasgemisch der Reaktion vor		nach				
Temp.	in Stdn.	CO_2	H_2	CO_2	CO	H_2	H_2O	K_s
850	1	50	50	44·3	8·3	42·0	5·4	—
850	2	49	51	39·8	13·2	39·2	7·8	—
850	3	48	52	35·8	18·0	34·9	11·3	0·163
850	7	49	51	35·7	18·9	34·5	10·9	0·167
1100	0·5	51	49	30·1	30·1	20·9	18·9	0·904
1100	1	51	49	30·4	29·2	22·9	17·5	0·734

Die Einwendungen, die man gegen die Boudouardschen Versuche anführen kann, sind folgende:

1. Es werden sich sofort nach dem Einlassen der Gase in das evakuierte Gefäss sowohl die Wände desselben, wie der Katalysator mit den Gasen in unberechenbarer Weise beladen, wodurch Änderungen des Konzentrationsverhältnisses entstehen. Das Gleichgewicht stellt sich nun entsprechend diesen neuen Konzentrationen ein; wird dann aber das Reaktionsgefäss durch Verbindung mit der Quecksilberluftpumpe wieder entleert, so lösen sich naturgemäss diese Gasbeladungen wieder ab und verändern dadurch die Gasphase. Welch ungeheuern Einfluss diese Beladungen auszuüben im stande sind, geht aus meinen eignen Versuchen (vergl. S. 540) hervor. Dieser Fehler ist um so grösser, da die disponible Gasmenge sehr klein ist.

2. Es wird der durch die Reaktion gebildete Wasserdampf das Bestreben haben, nach dem aus dem Ofen herausragenden, kältern Teile der Röhre zu diffundieren und sich dort in flüssiger Form niederzu-

[1]) Bull. Soc. Chim. Paris (3) **25**, 484.

schlagen. Um diesen Fehler möglichst gering zu machen, füllte Boudouard diese Verbindungskapillare fast vollständig durch einen Platindraht aus.

3. Durch diesen Platindraht gab er die Veranlassung zu neuen Fehlern. Der Platindraht wirkt, wie Boudouard selbst festgestellt hat, als Katalysator, er wird also, da die Temperatur in der Austrittskapillare nach aussen zu stetig abnimmt, eine Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten der niedrigern Temperatur bewirken.

4. Ein Kriterium für die Genauigkeit der Versuche haben wir noch in der stöchiometrischen Beziehung, die durch die Gleichung:

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$$

gegeben ist. Da Boudouard alle seine Versuche mit einem Kohlensäure-Wasserstoffgemisch ausgeführt hat, so sollten die volumetrischen Mengen von gebildetem Kohlenoxyd und Wasserdampf einander gleich sein. Wie ein Blick auf Tabelle 2 lehrt, ist dies keineswegs der Fall, es treten vielmehr Differenzen bis über 70% auf.

5. Endlich ist den Boudouardschen Zahlen der Vorwurf nicht zu ersparen, dass sie, wie schon erwähnt, alle nur durch Annäherung von der Kohlensäure-Wasserstoffseite erreicht worden sind, so dass also noch die Möglichkeit eines falschen Gleichgewichts vorliegen kann.

Eigene Versuche.

I. Versuchsanordnung.

Noch vor Boudouards Publikation habe ich meine Versuche nach einer von Prof. Ostwald angegebenen Methode begonnen, die all diese bei Boudouard erwähnten Fehler bis auf ein Minimum herabzudrücken gestattet. Dieselbe besteht darin, dass man die Gase in verhältnismässig schnellem Strome durch das Reaktionsgefäss leitet, die Einstellung des Gleichgewichts aber durch grosse Katalysatormengen stark beschleunigt. Der störende Einfluss der Gasbeladungen lässt sich hierbei ganz umgehen, wenn man vor Beginn jeder Versuchsreihe durch mehrstündiges Durchleiten des nämlichen Gasgemisches dafür Sorge trägt, dass Katalysator und Gefässwände mit der Gasphase im Gleichgewicht sind.

Ein Kriterium dafür, dass wirklich Gleichgewicht erreicht worden ist, hat man:

1. darin, dass bei verschiedenen Durchleitungsgeschwindigkeiten keine Änderung des Reaktionsgemisches mehr eintritt, und

2. darin, dass dasselbe Gleichgewicht von beiden Seiten, also ebenso

mit einem Gemisch von Kohlensäure und Wasserstoff, wie mit einem solchen von Kohlenoxyd und Wasserdampf erreicht wird.

Für die Versuche mit dem Kohlensäure-Wasserstoffgemisch wurde die in Fig. 2 skizzierte Anordnung verwendet, während für die mit dem Wasserdampf-Kohlenoxydgemisch der rechts vom Ofen befindliche Teil derselben durch die in Fig. 2a wiedergegebene Anordnung ersetzt worden ist.

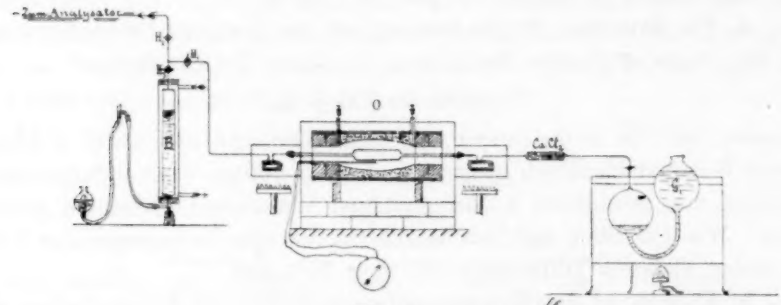


Fig. 2.

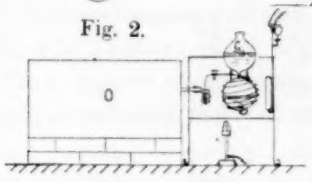


Fig. 2a.

Die Darstellung der Gase.

1. Der Wasserstoff wurde dargestellt durch Einwirkung von reinem Wasser auf amalgamiertes Aluminium. Die Entwicklung geschah bei ca. 60—70° in ziemlich flottem Tempo. Das Gas wurde mit Chlorcalcium getrocknet und durch Blattgold von etwa mitgeführtem Quecksilberdampf befreit, da sich der letztere bei den Vorversuchen als starkes Gift für den Katalysator entpuppt hatte.

2. Die Kohlensäure wurde in sehr reinem Zustande durch Verdampfen von fester Kohlensäure im Reagensglase erhalten.

3. Das Kohlenoxyd wurde dargestellt durch Erwärmen eines Oxalsäure-Schwefelsäuregemisches und nachherige Absorption der Kohlensäure mit Natronkalk und Kalilauge.

Das Mischen der Gase.

1. Die Herstellung des Wasserstoff-Kohlensäuregemisches geschah in dem Gasometer G_1 (Fig. 2), welcher Glycerin als Sperrflüssigkeit

enthielt, und zwar in der Weise, dass zuerst der leichtere Wasserstoff und dann die schwerere Kohlensäure eingefüllt wurden. Ausserdem blieben die Gase zur vollständigen Mischung mindestens 24 Stunden sich selbst überlassen.

2. Die Herstellung des Wasserdampf-Kohlenoxydgemisches geschah in dem Gasometer G_2 einfach durch Sättigung des Kohlenoxyds mit dem als Sperrmittel dienenden Wasser. Dieser Gasometer unterscheidet sich von G_1 nur dadurch, dass die Verbindungsröhre der beiden kugelförmigen Gefässe zu einer um die untere Kugel gewundenen Spirale aufgerollt ist, damit das Sperrwasser vor seinem Eintritt in den eigentlichen Gasometer dessen Temperatur sicher anzunehmen vermag. Die Füllung des letztern geschah durch ein besonderes, am Boden desselben mündendes Rohr, so dass das Kohlenoxydgas schon bei seinem Eintritt in den Gasometer möglichst mit Wasserdampf gesättigt wurde.

Beide Gasometer befanden sich in Thermostaten, ersterer um Druckschwankungen zu vermeiden, die zu oscillierenden Bewegungen der Gase in der Eintritts- und Austrittskapillare, d. h. zur Verarmung des in Reaktion befindlichen Gemisches an Wasserdampf durch Kondensation, Veranlassung geben; letzterer ausserdem noch zur Erzielung der konstanten Dampfspannung.

Die Heizung des Thermostaten.

Die Heizung des Thermostaten geschah mittels Gas. Konstante Temperatur wurde in der üblichen Weise durch Veränderung der Gaszufuhr mittels eines Toluolregulators erzielt, doch erfolgte die Absperrung des Gasstromes nicht direkt durch den Regulator, sondern indirekt auf elektrischem Wege. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass man die Durchgangsöffnung des Gasventils beliebig weit nehmen kann, ohne dadurch die Empfindlichkeit des Regulators zu verringern.

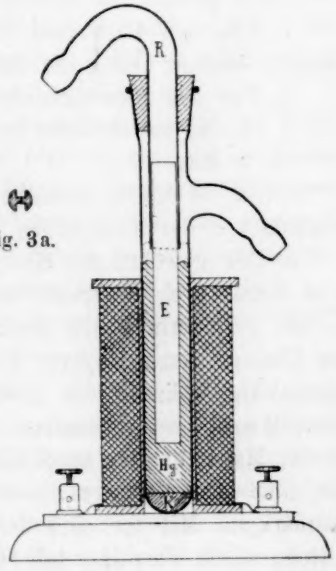


Fig. 3a.

Fig. 3.

Die Wirkungsweise ist folgende:

Ist die Temperatur des Thermostaten zu hoch, so steigt der Quecksilberfaden im Toluolregulator und schliesst dadurch einen elektrischen Strom, wel-

cher zur Absperrung des in Fig. 3 skizzierten Ventils dient. Dasselbe besteht aus einer Spule, in derem Innern sich ein zum Teil mit Quecksilber gefülltes Gefäss befindet. Auf dem Quecksilber schwimmt ein Eisenkern E vom Querschnitt Fig. 3a, welcher durch das Glasrohr R geführt ist. Sobald nun ein Strom durch die Spule geht, wird der Eisenkern nach abwärts gezogen, das Quecksilber steigt bis in die punktierte Lage und verschliesst dadurch das Rohr R. Damit beim Herabgleiten des Eisenkerns das Gefäss nicht zertrümmert wird, ist der Boden des letztern mit Kork K geschützt. Sobald der Strom wieder unterbrochen ist, geht der Eisenkern, wie das Quecksilber wieder in seine alte Lage zurück, und der Gasstrom kann ungehindert, von R eintretend, den Apparat passieren.

Aus dem Gasometer tritt nun das Gasgemisch durch eine spiralig aufgewundene Kapillare, deren Zweck später erörtert werden soll, in das im Ofen befindliche Reaktionsgefäss (vergl. Fig. 2). Eine der schwierigsten Aufgaben war:

Die Wahl eines geeigneten Gefässmaterials.

Als solches kamen in Betracht:

1. schwer schmelzbares Glas,
2. verschiedene Porzellansorten,
3. glasige Kieselsäure.

1. Von den Glassorten wurde Jenaer Verbrennungsglas versucht, dasselbe beginnt schon bei 700° sich zu deformieren.

2. Von den Porzellansorten wurden versucht:

a. das gewöhnliche feuerfeste Hartporzellan,

b. Masse 7,

c. die Marquardsche Masse

sämtlich von der Königlichen Porzellanmanufaktur zu Berlin.

a. Das gewöhnliche Hartporzellan sintert bei längerer Erhitzung noch beträchtlich, während dessen Glasurschicht diese Eigenschaft nur in viel geringerm Masse besitzt. Die Folge davon ist ein Abblättern der Glasur. Nach längerer Erhitzung sprangen ausserdem die Gefässe regelmässig während der Abkühlung. Diese Misserfolge veranlassten mich, Masse 7 zu versuchen.

b) Masse 7: Die erste Röhre aus dieser Masse entsprach in der Tat allen Anforderungen, sowohl in Bezug auf Dichtigkeit, wie auf Haltbarkeit. Mit ihr sind der Einfluss der Wasserdampfdiffusion ermittelt, sowie Versuche bei 1005, 1205 und 1405° angestellt worden. Im ganzen hat sie $3^1/_2$ Monate vollständig gasdicht gehalten und zer-

sprang erst, als ich mit der Temperatur wieder auf 1200° zurück ging. Ein zweites Gefäss aus Masse 7 war leider gleich von Anfang an undicht. Als ich wieder Gefässe aus Masse 7 bestellte, wurde mir mitgeteilt, dass diese Masse nicht mehr fabriziert werde, dass aber an ihre Stelle eine noch bessere Masse, die Marquardsche Masse, getreten sei.

c) Die Marquardsche Masse: Ich habe dann Versuche mit dieser Masse angestellt, ohne jedoch wieder eine gasdichte Röhre zu finden. Hierfür ist jedoch nicht die Masse selbst verantwortlich zu machen, der Grund liegt vielmehr in deutlich sichtbaren Glasurfehlern, die sich, nach freundlicher Mitteilung des Herrn Marquard, bei so schwer schmelzbaren Glasuren nicht werden vermeiden lassen, solange die Königliche Porzellanmanufaktur auf die Temperaturen der Generatorgasfeuerungen beschränkt ist.

3. Die Kieselsäuregefässe: Nachdem all diese Versuche, trotz grosser Opfer von Mühe und Zeit erfolglos gewesen waren, blieben nur noch die leider sehr kostspieligen Quarzgefässe übrig, die gerade als Neuheit von Heräus in Hanau in den Handel gebracht wurden, über deren Verhalten man aber noch sehr wenig wusste. Bekannt waren bis dahin nur die guten Eigenschaften, es ist dies vor allem die grosse Widerstandsfähigkeit, sowohl gegen hohe Temperaturen, wie gegen schnelle Abkühlung, auch schien ihre glasige Beschaffenheit Garantie für Undurchlässigkeit zu bieten. In der Tat haben sich auch die Quarzgefässe bis zu 1100° vorzüglich bewährt, bei dieser Temperatur aber — und bei hohen Wasserstoffkonzentrationen schon bei 1000° — beginnt eine Entglasung, deren Ursache noch nicht ganz aufgeklärt ist.

Herr Geheimrat Zirkel hat sich in liebenswürdigster Weise dieser Sache angenommen. Die Untersuchung hat ergeben, dass die entglasten Teile aus Tridymitschüppchen bestehen. Da nun, nach Beobachtungen von Rose, auch der Bergkristall beim Erhitzen in Tridymit übergeht, so scheint bei hoher Temperatur der letztere die beständigere Modifikation zu sein, bei Zimmertemperatur dagegen ist der Quarz, wie aus seinen Pseudomorphosen nach Tridymit hervorgeht, die stabilere Modifikation.

Der Katalysator.

Wie bereits erwähnt, wurde die Reaktion durch Anwendung grosser Katalysatormengen stark beschleunigt. Als Katalysator diente in allen Fällen Platin, doch war die Form desselben mannigfachen Änderungen unterworfen. Von der guten Wirksamkeit des Katalysators hing ja die Brauchbarkeit der verwendeten Methode überhaupt ab. Solange ich Porzellanrohre mit engen Zu- und Ableitungskapillaren verwendete, war

ich an eine Form des Katalysators gebunden, die sich durch diese, etwa 1·5 mm weiten Kapillaren hindurch befördern liess. Ich versuchte zunächst durch vorsichtiges Eindampfen einer Platinchloridlösung unter fortwährendem Drehen der Röhre und nachfolgendem Glühen einen möglichst gleichmässigen Platinüberzug zu erzeugen; eine nachträglich vorgenommene Röntiographie (Fig. 4a) zeigte indes, dass sich das Platin zu mehr oder weniger grossen Kügelchen zusammengeballt hatte. Demgemäss war auch seine katalytische Wirkung nur eine sehr bescheidene.

Fig. 4a. und b.

Fig. 4c.

Ich habe dann dünne Tonstäbchen mit Platin getränkt und schnell geglüht; dieselben waren anfangs sehr wirksam, doch liess ihre Wirkung sehr bald nach, vermutlich infolge von Platinsiliciumbildung.

Es blieb nun nur noch übrig, Platin in Form von dünnen Bändern einzuführen. Dies habe ich auch getan und so, nachdem ich mich von der günstigen Wirkung überzeugt hatte, bis zu 200 m eines 1 mm breiten und 0·007 mm dicken Bandes eingeführt. Ich erreichte dadurch eine Oberfläche von ca. 4000 qcm. Diese Bänder wurden über der Bunsenflamme glatt gezogen und in Stücken von ca. 10 cm Länge durch die Kapillare fallen gelassen. Diese Arbeit, die wegen der Gefahr des Verstopfens beständig mit dem Röntgenschirm kontrolliert werden musste, erforderte zwei volle Tage; leider habe ich gerade diese Röhre, wegen ihrer Undichtigkeit, nicht verwenden können. Röntiographien von solchen mit Platinband gefüllten Röhren sind in Fig. 4b und c wiedergegeben. Als ich dann später Quarzgefässe verwendete, war ich an diese Form des Katalysators nicht mehr gebunden, da diese Gefässe sich, nach Einführung des Katalysators, genau wie Glasröhren zuschmelzen lassen. Ich habe daher nunmehr Platinschwamm angewendet, und zwar wurden die Röhren gleich in gefülltem Zustande bezogen. Dieser Platinschwamm sintert zwar bei höherer Temperatur beträchtlich zusammen, wenn man aber die Versuche bei niederer Temperatur zuerst ausführt, wenn er noch nicht gesintert ist, so kann man bei allen Temperaturen von 600° an mit Leichtigkeit eine genügende Katalyse erzielen.

Die Erhitzung des Reaktionsgefässes.

Zur Erzeugung der hohen Temperatur diente mir ein elektrischer Ofen (vergl. Fig. 2). Derselbe bestand aus einem gewöhnlichen, etwas gewölbten Tonrohr, in welches vor dem Brennen eine spiralförmige Riefe eingeschnitten war, die dann später zur Aufnahme des Heizdrahtes, eines Platiniridiumdrahtes mit 10% Iridiumgehalt, diente. An dieses Rohr schlossen sich zu beiden Seiten cylindrische Tonrohre an, die zur Aufnahme der Verschlussstopfen dienten. Das Ganze befindet sich in einem weitern Tonrohre, und zwar wurden die cylindrischen Teile durch Asbestringe von quadratischem Querschnitt geführt, während der Zwischenraum in der Mitte durch gebrannte Magnesia ausgefüllt war. Dieser Ofen war mit Aluminiumblech bekleidet und befand sich ausserdem nochmals in einem Gehäuse aus Aluminiumblech. Der Effektverbrauch lässt sich für Temperaturen zwischen 500 und 1400° nach der empirisch ermittelten Formel berechnen:

$$E = 130{\cdot}8 - 0{\cdot}3426\,T + 0{\cdot}000434\,T^2 \text{ Watt } (T \text{ in absoluter Zählung}),$$

das ist z. B. für:

600°	38 Volt	bei	4·2 Amp.
1000°	67 „	„	5·7 „
1400°	104 „	„	7·5 „

Zum Betriebe dieses Ofens stand mir ein Anschluss für Gleichstrom mit 110 Volt an die Leitung des Leipziger Elektrizitätswerkes zur Verfügung. Leider waren an dasselbe Kabel eine grosse Anzahl von Universitätsinstituten angeschlossen, deren Maximalstromverbrauch in den Tagesstunden lag und stark schwankte, während die ganze Anlage das Maximum ihres Stromverbrauches zwischen 7 und 10 Uhr abends aufzuweisen hatten. Die Zentrale hielt daher am Tage ihre Spannung auf 110 Volt, während sie abends mit beträchtlicher Überspannung arbeitete. Die Folge davon war, dass das erwähnte Kabel, an dessen äusserstem Ende mein Anschluss lag, zu Zeiten der niedrigen Betriebsspannung den grössten Potentialabfall hatte, der gegen Abend, also zu Zeiten des Spannungsmaximums der Zentrale fast auf Null herabging. So kam es, dass ich am Tage zuweilen nur 100 Volt bekam, während die Spannung am Abend bis auf 120 Volt anstieg. Da ich nun nicht in der glücklichen Lage war, wie die Physikalisch-Technische Reichsanstalt, über Akkumulatorenbatterien geeigneter Grösse zu verfügen, so war ich zur Konstruktion eines Spannungsregulators gezwungen.

Der Spannungsregulator.

Da die elektrische Heizung für Untersuchungen bei höherer Temperatur sehr bequem ist, so dürfte man wohl aus ähnlichen Gründen in Zukunft sich öfter mit der Konstruktion eines Spannungsreglers zu befassen haben. Da sich nun die von mir benutzte Anordnung sehr gut bewährt hat, möchte ich sie deshalb etwas eingehender beschreiben, als zum blossen Verständnis des Prinzips erforderlich wäre.

Der Apparat zerfällt in zwei wesentliche Teile:

1. den Spannungsmesser, dessen Messbereich beiderseits durch Kontakte eng begrenzt ist und beliebig variiert werden kann,

2. den Motor, der durch ein Vorgelege mit der Kurbel des Rheostaten gekoppelt ist.

Der erste Teil bestimmt Anfang und Ende, sowie den Sinn der Regulierung, der zweite führt die Verschiebung der Kurbel aus. Beide Teile sind durch ein Zwischenglied, ein Relais, miteinander verbunden, welches die Aufgabe hat, die Einschaltung, sowie die Steuerung des Motors zu bewirken. Der Spannungsmesser steht nun mit den Klemmen des elektrischen Ofens in Verbindung. Ändert sich die Spannungsdifferenz zwischen den Klemmen des Ofens, so wird dadurch einer der beiden Kontakte am Spannungsmesser, und mithin auch der eine Relaisstromkreis geschlossen. Das Relais schaltet nun den Motor ein, und zwar in dem Sinne, dass die durch den Motor bewirkte Verschiebung

der Rheostatenkurbel der Spannungsänderung an den Klemmen des Ofens entgegenarbeitet. Ist diese beseitigt, so schaltet der Spannungsmesser aus, und der Apparat ist wieder in Ruhe.

Der Spannungsmesser (Fig. 7) war ein Deprez-d'Arsonvalvoltmeter, dessen beide Federn stark angespannt waren, so dass der Nullpunkt nicht auf der Skala lag. Ausserdem befand sich oben auf dem Instrument, in der Richtung der Achse, noch eine Zusatzfeder, deren äusseres Ende mit dem Zeiger in Verbindung stand, während das innere an einer mit gewisser Reibung drehbaren Achse befestigt war. Diese Zusatzfeder diente zur Feinregulierung des Messbreiches; grobe Änderungen wurden dagegen durch Variierung des — aus zwei in Serie geschalteten Glühlampen bestehenden — Vorschaltwiderstandes bewirkt. Der Stromverbrauch des Messinstrumentes betrug 0·1—0·2 Amp.

Da von dem Instrument eine Regulierung bis auf $2\,^0/_{00}$ verlangt wurde, musste auf die Kontakte besondere Sorgfalt verwendet werden. Hierbei hat sich herausgestellt, dass die geringste Arbeit für das Schliessen und Öffnen derselben erforderlich ist, wenn man in Quecksilber Platindrähte eintaucht, die so dünn sind, dass sie die erforderliche Stromstärke gerade noch vertragen, ohne dabei ins Glühen zu geraten. Die Quecksilberkontakte werden dabei vorteilhaft durch eine Petroleumschicht vor zu schneller Oxydation geschützt. Die Kontaktdrähte befanden sich an einem Querarm, der — ebenso wie die Zusatzfeder — an der Rückverlängerung des Zeigers befestigt war (vergl. Fig. 7). Auf der Skala waren zwei Anschläge angebracht, die die Bewegung des Zeigers begrenzten und zum Schutze der nur 0·1 mm dicken Platindrähte dienten.

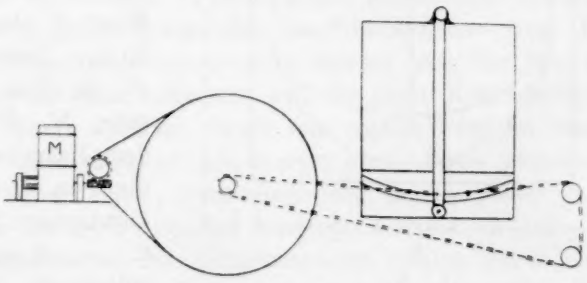


Fig. 5.

Der Motor war ein Hauptstrommotor, dessen Bewegung mittels einer Schnecke und einem Vorgelege auf die Kurbel des Rheostaten übertragen wurde (vergl. Fig. 5). Für die letzte Übertragung empfiehlt sich die Anwendung von Kette und Kettenrad, wie solche bei den

Schwarzwälder Uhren Verwendung finden. Die Änderung der Drehrichtung des Motors wird einfach dadurch bewirkt, dass man die Richtung des Ankerstromes vertauscht, während man die in dem Magneten

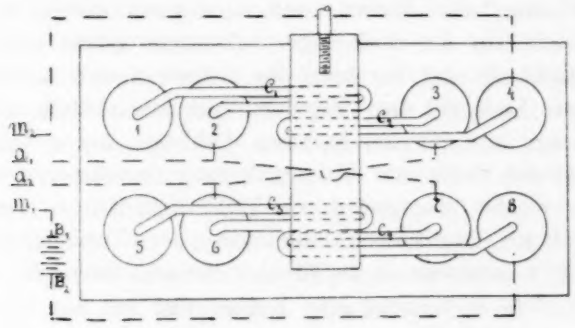


Fig. 6.

unverändert lässt. Hierzu diente das Relais (Fig. 6 und 7). Es bestand aus einem kleinen Motor mit 3 T Anker, wie solche in jeder Spielwarenhandlung erhältlich sind. Die etwas veränderte Schaltung ist aus Figur 7 zu ersehen.

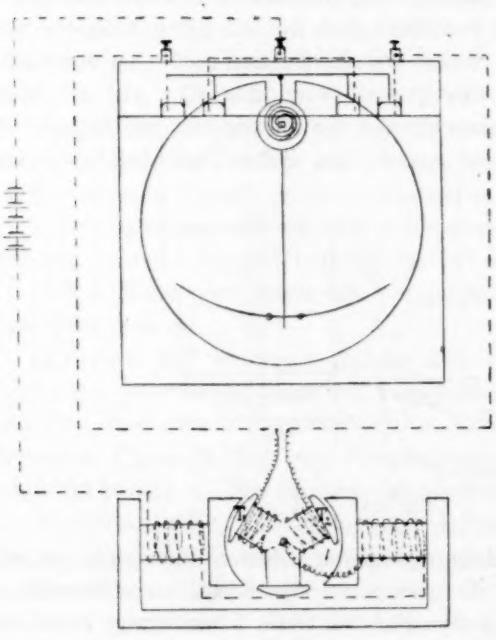


Fig. 7.

An der Achse dieses Apparats befand sich der Kommutator, dessen Schaltung in Figur 6 skizziert ist. Hierin bedeuten B_1, B_2 die Pole der Batterie, M_1, M_2 die von dem Magneten, A_1, A_2 die von dem Anker kommenden Drähte; 1, 2, ... 8 sind Quecksilbernäpfe, in die — je nachdem T_1 oder T_2 vom Strome umkreist wird — die Kupferbügel C_1 und C_3 oder C_2 und C_4 eintauchen.

Die Messung der Temperatur.

Die Ermittlung der Ofentemperatur geschah mit Hilfe eines Le Chatelierschen Thermoelementes, dessen elektromotorische Kraft mittels eines Galvanometers mit hohem Widerstand gemessen wurde. Das Galvanometer war direkt mit einer Temperaturskala versehen, doch musste — wegen der Verschiedenheit der einzelnen Thermoelemente — für jedes eine Vergleichung mit einem geeichten Element erfolgen. Später wurde zur Kontrolle von Zeit zu Zeit der Schmelzpunkt des Goldes, bezw. des Kupfers nach der Draht-, bezw. nach der Tiegelmethode bestimmt.

Bei meinen Versuchen habe ich, der genauern Einstellung wegen, die Temperatur immer so reguliert, dass der Zeiger des Galvanometers auf einer runden Zahl von Celsiusgraden stand, und dann nachträglich erst die Korrekturen angebracht. Dies ist der Grund dafür, dass die angeführten Versuchstemperaturen keine runden Zahlen sind.

Aus dem Reaktionsgefässe gelangten die Gase in eine Bürette, die mit Wasser von konstanter Temperatur umspült wurde (vergl. Fig. 2). Dieselbe steht zur Erzielung eines konstanten Gasstromes an ihrem untern Ende mit einem Überlauf in Verbindung, der auf elektrischem Wege automatisch gesenkt wird. In dem Masse, wie sich der Überlauf abwärts bewegt, senkt sich auch der Meniskus in der Bürette *B*, indem Quecksilber in das Gefäss *G* abfliesst.

Die automatische Senkung des Überlaufes.

Die Vorrichtung, die zum Senken des Überlaufgefässes diente, bestand aus einer alten Siemensschen Flachdeckelbogenlampe, deren oberer, beweglicher Kohlenhalter das Überlaufgefäss trug. Diese längst veraltete Bogenlampenkonstruktion eignete sich für den angeführten Zweck deshalb ganz besonders, weil der obere Kohlenhalter nicht, wie bei den neuern Lampen, durch sein eigenes Gewicht, sondern durch eine Schraubenspindel abwärts bewegt wird. Diese letztere erhält ihren Antrieb durch einen Elektromagneten, dessen Anker mittels einer Klinke in das an der Spindel befestigte Zahnrad eingreift. Der periodische Stromschluss des Elektromagneten erfolgte durch eine Weckeruhr, die sowohl an der Unruhe, wie auf dem Zifferblatt mit Kontakten versehen war. Die Anzahl der Stromschlüsse pro Minute liess sich von 1—100, die der vom Anker mitgenommenen Zähne von 1—6 variieren, ausserdem standen noch zwei verschiedene Büretten zur Verfügung, deren Querschnitte sich wie 1 : 4 verhielten. Auf diese Weise war es möglich, die Durchleitungsgeschwindigkeit von 0·25—600 ccm pro Stunde

zu ändern. Bei noch grössern Geschwindigkeiten wurde direkt mit der Luftpumpe abgesaugt, deren Unterdruck durch Handregulierung konstant gehalten wurde.

War die Bürette mit Gas gefüllt, so wurde der Hahn H_1 (Fig. 2) geschlossen, das Gefäss G, sowie der Überlauf bis zur obern Kante von B gehoben und nun das Gas in ein am Analysator befindliches Luftpumpengefäss durch Öffnen von H_2 übergeführt.

II. Die Gasanalyse.

Die quantitative Bestimmung der Gase geschah in einem Apparat, der im Prinzip dem Hempelschen Apparat für exakte Gasanalyse gleicht, in der Handhabung aber wohl viel bequemer ist. Seine Konstruktion verdanke ich Herrn Dr. Paul Schmidt, Assistent im I. Chemischen Institut der Universität Leipzig. Das verwendete Messverfahren unterscheidet sich von dem sonst üblichen dadurch, dass nicht auf konstanten Druck, sondern auf konstantes Volumen bei gleichbleibender Temperatur, die durch Umhüllung der Gaspipette mit Wasser erzielt wurde, eingestellt wird. Es bedarf dann nicht erst umständlicher Rechnungen zur Reduktion auf trockene Gase, sondern man hat einfach den mit diesem Apparat leicht zu bestimmenden Dampfdruck des Wassers vom Druck des feuchten Gases abzuziehen, um den Druck des trocknen Gases zu erhalten. Der Nullpunkt der Skala ist bei dieser Art der Messung gleichgültig.

Es wurden nun bestimmt:

Die Kohlensäure durch Absorption mit Kalilauge, Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Explosion mit reinem Sauerstoff und nachfolgender Absorption der gebildeten Kohlensäure. Der Wasserdampf wurde aus der stöchiometrischen Beziehung, die durch die Reaktionsgleichung gegeben ist, ermittelt.

Die Wasserdampfmenge war also bei den Versuchen, die Kohlensäure und Wasserstoff als Ausgangsmaterialien hatten, gleich der Menge des gebildeten Kohlenoxyds; bei den andern gleich der Differenz zwischen anfänglich vorhandenem Wasserdampf und gebildetem Wasserstoff.

Die Berechnung der Analysen und der Gleichgewichtskonstanten.

Die Berechnung der Resultate lässt sich am besten an einem Beispiel erläutern.

Wie bereits erwähnt, wurde immer auf konstantes Volumen eingestellt, der zugehörige Druck wurde an einer feststehenden Skala, deren Nullpunkt beliebig lag, abgelesen.

Eine Analyse bei 1205° ergab folgende Werte:

Gesamtdruck	89·32 cm
Nach Absorption der Kohlensäure	63·88
Kohlensäure	25·44
Dampfdruck des feuchten Gefässes	4·45
Kohlenoxyd + Wasserstoff 63·88—4·45	59·43
Hierzu Sauerstoff feucht	50·10
Zusammen	109·53
Gemessen	109·50
Nach der Explosion	56·24
Nach Absorption der Kohlensäure	20·55
Kohlenoxyd	35·69
Wasserstoff: 59·43—35·69	23·74

Probe:

Wasserstoff + Kohlenoxyd: (109·50—20·55) . $^2/_3$	59·30
Soll	59·43

Ausgangspunkte waren Kohlensäure und Wasserstoff, folglich:

Wasserdampf = Kohlenoxyd	35·69 cm

In Prozenten ergibt sich:

	CO_2	H_2	CO	H_2O
A.	21·11	19·69	29·60	29·60

Um ein Bild von der Genauigkeit der Analysen selbst zu geben, seien an dieser Stelle noch die Resultate zweier Kontrollanalysen von derselben Gasprobe angeführt.

	CO_2	H_2	CO	H_2O
B.	21·15	19·65	29·60	29·60
C.	21·26	19·66	29·54	29·54

Es ergibt sich dann die Gleichgewichtskonstante K:

	aus A.	B.	C.	Mittel:
K	2·107	2·109	2·087	2·101

III. Vorversuche.

Lange Zeit wollte es wegen der Undichtigkeit der Röhren nicht gelingen, reproduzierbare Werte zu bekommen. Erst mit der schon erwähnten Röhre aus Masse 7 war mir dies möglich. Es zeigte sich aber gleichzeitig, dass die Umsetzung immer noch weiter ging, wenn die Geschwindigkeit des Gasstromes verringert wurde. Diese Erscheinung trat selbst noch auf, wenn die Strömungsgeschwindigkeit bis auf 0·25 ccm pro Stunde reduziert wurde. Die Abhängigkeit der K-Werte von der Durchleitungsgeschwindigkeit geht aus Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3.

Abhängigkeit der scheinbaren K-Werte von der Durchleitungsgeschwindigkeit.

Nr.	v	CO_2	$CO = H_2O$	H_2	K
1	1·58	18·53	34·25	12·97	4·88
2	1·58	17·30	34·90	13·00	5·38
3	1·47	16·68	35·24	12·84	5·79
4	1·59	16·52	35·29	12·90	5·85
5	1·54	16·19	35·39	13·03	5·94
6	1·45	16·24	35·39	12·98	5·95
7	0·54	14·06	37·06	11·80	8·30
8	0·51	12·44	37·80	11·96	9·58
9	0·53	11·75	08·40	11·45	10·96
10	0·50	11·58	38·41	11·60	10·97
11	0·50	11·31	38·39	11·91	10·94
12	0·25	9·72	39·05	12·18	12·86

Es lag nun die Vermutung nahe, dass die Diffusion des Wasserdampfes für das unaufhörliche Ansteigen des K-Wertes mit abnehmendem v verantwortlich zu machen sei, denn die Konzentration des Wasserdampfes war in den kalten Teilen der Austrittskapillare viel geringer, es musste also die Geschwindigkeit, mit der sich der Wasserdampf durch diese Kapillare bewegt, wegen der stattfindenden Diffusion grösser sein, als die der andern Gase. Dies hatte natürlich eine Verarmung an Wasserdampf im Reaktionsgefäss zur Folge. Damit nun wieder Gleichgewicht vorhanden war, musste nach dem Massenwirkungsgesetz Kohlenoxyd und Wasserdampf so lange nachgebildet werden, bis K seinen richtigen Wert wieder erreicht hatte. Bei der Berechnung von K wurde aber die hier nicht mehr zutreffende Annahme gemacht, dass die Konzentrationen von Wasserdampf und Kohlenoxyd gleich gross seien, während in Wirklichkeit die Kohlenoxydmenge viel grösser war. Die so berechneten, scheinbaren K-Werte mussten daher alle zu gross sein. Zur Entscheidung dieser Frage wurde nun ein längeres Stück der Kapillare von der Austrittsstelle am Ofen aus so warm gehalten, dass keine Kondensation mehr eintrat. Es zeigte sich nun, dass die Konstante hierdurch von 12·86 auf 8·78 fiel, und wurde daher die Richtigkeit der Vermutung sehr wahrscheinlich gemacht. Ich schaltete nunmehr die bei der Beschreibung der Versuchsanordnung bereits erwähnten, warmgehaltenen Kapillarspiralen ein, deren Länge anfangs 1 m bei 1 mm lichter Weite betrug (später wurden diese Kapillaren noch länger und enger gewählt). Ich erhielt nunmehr für K den Wert 1·57.

Hierdurch war bewiesen, dass tatsächlich der Wasserdampf infolge des Diffusionsgefälles vorwegeilte, so dass dessen Konzentration im Innern des Reaktionsgefässes kleiner war, als der tatsächlich gebildeten Menge entsprach. Mit andern Worten verhielt sich der kalte Teil der Kapillare gegenüber dem Wasserdampf wie ein besseres Vakuum als gegenüber den andern Gasen.

Es erhob sich nunmehr die Frage, in welcher Weise diese Erscheinung die Kurve beeinflusst, welche die Abhängigkeit der scheinbaren K-Werte von der Erhitzungsdauer $\left(\frac{1}{v}\right)$ darstellt (scheinbare K-Werte deshalb genannt, weil ja die Konzentration des Wasserdampfes nicht dem angenommenen Werte entsprach).

Diese Kurve wird sich zusammensetzen aus zwei Teilen (vergl. Fig. 8), von denen der eine (Kurve I) die wirkliche Veränderung des durch K bezeichneten Konzentrationsverhältnisses darstellt, während der andere (Kurve II) die Abweichungen des scheinbaren K-Wertes von dem wahren zum Ausdrucke bringt. Diese Abweichungen entstehen dadurch, dass an Stelle von H_2O tritt: $H_2O - dH_2O$, da nun aber anfangs $H_2O = CO$ war, so wird, solange diese Beziehung noch annähernd gilt, $dH_2O = -dCO$; nun muss aber zufolge der Reaktionsgleichung die Kohlensäuremenge, sowie die Wasserstoffmenge um gleichviel abnehmen, wie die Kohlenoxydmenge zunimmt. Es wird daher:

$$dCO = -dCO_2 = -dH_2,$$

so dass wir für die scheinbaren K-Werte erhalten:

$$K_{(\text{scheinbar})} = \frac{(CO + dCO)\cdot(H_2O + dH_2O)}{(CO_2 - dCO_2)\cdot(H_2 - dH_2)} = \frac{(CO + dH_2O)\cdot(H_2O + dH_2O)}{(CO_2 - dH_2O)\cdot(H_2 - dH_2O)}.$$

Hierfür können wir schreiben, solange dH_2O klein ist gegen die andern Werte:

$$K_{(\text{scheinbar})} = K\left[1 + dH_2O\left(\frac{1}{CO} + \frac{1}{H_2O} + \frac{1}{CO_2} + \frac{1}{H_2}\right)\right].$$

Die Abweichungen sind also in erster Annäherung proportional dH_2O, dieses aber ist die Verminderung der Wasserdampfmenge in der Röhre, welche proportional ist der Erhitzungsdauer der Gase. Die Kurve II wird also in erster Annäherung eine Gerade sein. Durch Addition von I und II erhält man dann die Kurve III der scheinbaren K-Werte. Zur Prüfung dieser Beziehung wurde nun eine grössere Anzahl von Versuchen angestellt, welche in Tabelle 4—6, sowie in Fig. 9 zur Darstellung gebracht sind.

Tabelle 4.

Gasmischung vor der Reaktion: 52% CO_2, 48% H_2.

Temperatur: 1005° C.	$1/v$	K
	0·23	1·84
	0·22	2·03
	0·20	1·95
	0·22	1·95
	0·77	2·14
	0·77	2·20
	0·77	2·19
	1·45	2·47

Tabelle 5.

Gasmischung vor der Reaktion: 61% CO_2, 39% H_2.

Temperatur: 1005° C.	0·12	2·03
	0·085	1·87
	0·093	1·72
	0·099	1·70
	0·100	1·69
	0·105	1·75
	0·051	1·66
	0·051	1·67

Tabelle 6.

Gasmischung vor der Reaktion: 48% CO_2, 52% H_2.

Temperatur: 1005° C.	0·11	1·74
	0·064	1·64
	0·006	1·33
	0·006	1·38
	0·10	1·50
	0·036	1·72
	0·036	1·68

In der Kurve Fig. 9 sind die beiden ersten Werte jeder Tabelle aus gleich zu beschreibendem Grunde weggelassen. Tabelle 5 wurde zur Konstruktion einer besondern Kurve verwendet, da hier die Wasserdampfmengen geringer sind. Der wahre Wert von K, der sich durch Extrapolation auf Null ergibt, muss natürlich davon unabhängig sein.

Tabelle 4 und 6 konnten zu einer gemeinschaftlichen Kurve verwendet werden, da hier die gebildete Wasserdampfmenge dieselbe ist, was aus der Vertauschbarkeit von a und b in dem allgemeinen Ausdruck für K folgt.

Es ist:

$$K = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)},$$

wo a und b die anfänglichen Mengen von Kohlensäure und Wasserdampf und x die umgesetzte Menge bezeichnet.

Wie aus Fig. 9. zu ersehen, lassen sich in der Tat die beobachteten Werte in befriedigender Weise mit der erwähnten Theorie in Einklang bringen. Es ergibt sich aus der Kurve:

$$K_{1005^0} = 1{\cdot}62.$$

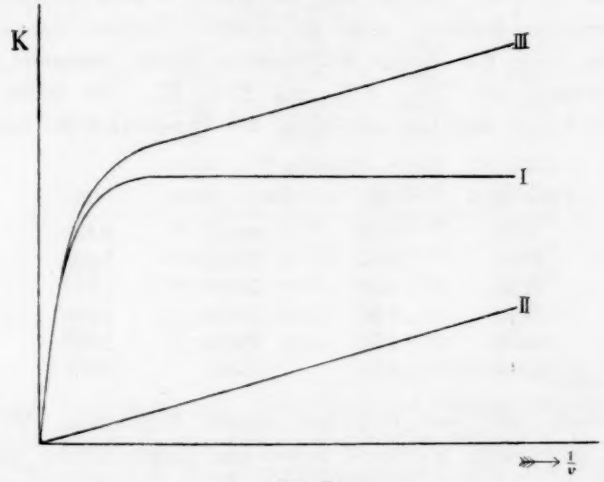


Fig. 8.

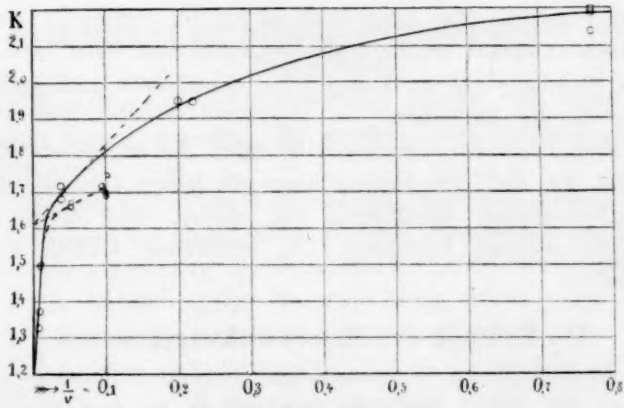


Fig. 9.

Einfluss der Gasbeladungen.

Der Katalysator wird nur so lange auf das Gleichgewicht ohne Einfluss sein, als wirklich sein Zustand vor und nach der Reaktion genau derselbe ist. Dies kann aber zu Beginn einer Versuchsreihe nicht der Fall sein, da die Gasbeladungen des Katalysators dann dem Gas-

gemisch noch entsprechen, welches sich vorher im Reaktionsgefäss befand. Es mussten also die ersten Gasproben nach der Verwendung eines neuen Gemisches so lange verworfen werden, bis die K-Werte konstant wurden. Wie gross dieser Einfluss werden kann, geht am besten aus Versuchen hervor, die in Tabelle 7 zusammengestellt sind. Diese Versuche beziehen sich auf 1205°. Vorher war die Röhre 24 Stunden lang mit reiner Kohlensäure gefüllt gewesen, die neue Füllung bestand aus 73% CO_2 und 27% H_2. Zu jedem Versuch wurden rund 250 ccm Gas, abzüglich des Wasserdampfes aufgefangen.

Tabelle 7.

CO_2	$CO = H_2O$	H_2	$CO_2 + CO$	K	v
92·34	3·74	0·17	96·08	0·865	106
60·35	17·99	3·67	78·34	1·458	104
53·01	21·23	4·53	74·24	1·875	105
53·46	21·12	4·30	74·58	1·940	15·7
51·77	21·84	4·55	73·61	2·025	17·4
50·91	22·17	4·75	73·06	2·031	17·5

Es lassen sich nun zwar aus solchen Versuchen, wie sie auf Seite 538 angeführt, K-Werte unter den besprochenen, plausibelen und durch den Versuch gestützten Annahmen ableiten; aber die Ableitung ist nur eine Extrapolation und mit der Unsicherheit jeder Extrapolation behaftet. Man kann diese ad libitum verringern, wenn man die Gasgeschwindigkeit erhöht; natürlich muss man dann — um trotzdem zum Gleichgewicht zu kommen — einen sehr wirksamen Katalysator haben; den hatte ich.

Bei allen folgenden Versuchen ist daher die angeführte Rechnung nicht nötig, die K-Werte bleiben über ein langes Intervall der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig von dieser, und diese K-Werte stellen ohne weitere Reduktion die wirklichen Gleichgewichtskonstanten dar.

IV. Prüfung des Massenwirkungsgesetzes.

Obwohl über diesen Gegenstand eingehendere Untersuchungen erst am Schluss der Arbeit angestellt wurden, da an der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes kaum ernstlich gezweifelt werden konnte, und auch schon durch Vorversuche diese in engern Grenzen festgestellt war, so möchte ich doch diesen Punkt an erster Stelle behandeln, weil hiervon die Berechtigung mit den Gleichgewichtskonstanten zu operieren abhängt.

Die Versuche wurden bei 986°, im Quarzgefäss, mit einem Ge-

misch von Kohlensäure und Wasserstoff ausgeführt. Der anfängliche Kohlensäuregehalt wurde dabei von 10 bis 70% variiert. Die Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 8.

Anfangsgemisch ca. %		Endgemisch %				Mittel
CO_2	H_2	CO_2	$CO = H_2O$	H_2	K	K
10·1	89·9	0·70	9·46	80·38	1·591	1·602
		0·67	9·33	80·67	1·613	
30·1	69·9	7·18	23·00	46·82	1·581	1·575
		7·12	22·92	47·04	1·568	
49·1	51·9	21·52	27·83	22·82	1·576	1·603
		20·78	28·04	23·14	1·641	
		21·36	27·88	22·88	1·591	
60·9	39·1	34·67	26·28	12·77	1·557	1·601
		34·20	26·61	12·58	1·645	
70·3	29·7	47·66	22·79	6·76	1·613	1·599
		47·35	22·85	6·95	1·585	

Gesamtmittelwert: $\underline{K_{986} = 1{\cdot}596}$

Bei den Versuchen mit einem Kohlenoxydwasserdampfgemisch erhielt ich als Mittel $\underline{K_{986} = 1{\cdot}545}$ (vergl. Seite 543).

Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes geht aus diesen Zahlen klar hervor.

V. Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur.

Die Einstellung des Gleichgewichts wurde, wie schon erwähnt, von beiden Seiten erreicht. Es gliedern sich demnach die Untersuchungen in:

a. Versuche mit einem Kohlensäure-Wasserstoffgemisch;

b. Versuche mit einem Kohlenoxyd-Wasserdampfgemisch.

Über die Ausführung der Versuche ist bereits alles gesagt, so dass nur noch die Aufzählung der Resultate übrig bleibt.

a. Anfangsmischung bestehend aus CO_2 und H_2:

Tabelle 9.

Temperatur 686° Cels.

CO_2	$CO = H_2O$	H_2	K	v
49·56	18·80	12·84	0·555	12·9
49·42	18·60	13·38	0·523	133
49·30	18·71	13·28	0·537	135
49·17	18·79	13·25	0·542	310
49·34	18·54	13·58	0·513	320

$K_{686} = 0{\cdot}534$.

CO_2	$CO = H_2O$	H_2	K

Tabelle 10.

Temperatur: 786° Cels.

42·34	22·10	13·46	0·857
42·25	22·14	13·47	0·861
42·42	22·10	13·38	0·841
31·86	24·03	20·08	0·902
31·50	24·06	20·38	0·902

$K_{786} = 0{\cdot}872.$

Tabelle 11.

Temperatur: 886° Cels.

11·66	23·83	40·68	1·197
11·75	23·88	40·49	1·199
11·54	23·92	40·62	1·221

$K_{886} = 1{\cdot}208.$

$K_{986} = 1{\cdot}596$ (vergl. Tabelle 8, S. 541).

$K_{1065} = 1{\cdot}62$ (vergl. Fig. 9, S. 539).

Tabelle 12.

Temperatur: 1205° Cels.

5·64	23·92	46·52	2·18
5·98	24·00	46·02	2·09
5·75	24·05	46·15	2·18
21·80	29·57	19·05	2·11
21·71	29·47	19·35	2·07
21·79	29·89	18·44	2·23
20·67	29·89	19·55	2·21
21·19	29·98	18·85	2·25
21·19	29·60	19·61	2·10
38·81	26·32	8·55	2·09
39·22	26·19	8·40	2·08
39·27	26·21	8·31	2·11
51·77	21·84	4·55	2·03
50·91	22·17	4·75	2·03

$K_{1205} = 2{\cdot}126.$

Tabelle 13.

Temperatur: 1405° Cels.

28·36	29·72	12·20	2·55
28·54	29·53	12·40	2·46
28·53	29·52	12·43	2·46
33·16	28·55	9·74	2·53
33·00	28·48	10·04	2·45
32·80	28·61	9·98	2·50

$K_{1405} = 2{\cdot}49.$

b. Anfangsgemisch bestehend aus CO und H_2O:

Tabelle 14.

Temperatur 786° Cels.

CO_2	H_2	CO	H_2O	K
26·26	26·18	27·26	20·30	0·805
26·13	26·12	27·44	20·31	0·817
26·22	26·06	27·31	20·41	0·816
26·30	26·31	27·11	20·28	0·795

$K_{786} = 0{\cdot}808.$

Tabelle 15.

Temperatur: 886° Cels.

23·32	22·67	18·93	35·08	1·259
23·63	23·31	18·99	34·07	1·175
23·54	22·89	19·59	33·98	1·235
23·89	23·91	19·57	32·63	1·118
23·85	23·84	19·60	32·71	1·127
23·63	23·62	19·82	32·93	1·169
23·36	23·47	20·10	33·07	1·213
23·71	23·27	19·67	33·35	1·189

$K_{886} = 1{\cdot}186.$

Tabelle 16.

Temperatur 986° Cels.

21·88	21·38	21·57	35·17	1·621
22·00	22·04	21·47	34·49	1·527
22·11	22·21	21·27	34·41	1·490
21·93	21·83	21·45	34·79	1·563
22·11	22·21	21·28	34·40	1·490
21·72	21·74	34·55	21·99	1·609
22·12	22·21	34·15	21·52	1·496
21·97	21·86	34·31	21·86	1·462

$K_{986} = 1{\cdot}545.$

Tabelle 17.

Temperatur 1086° Cels.

20·55	22·57	35·67	23·21	1·958
20·64	20·68	35·57	23·11	1·925
20·42	20·64	35·80	23·14	1·965
20·30	20·64	35·74	23·32	1·989
20·55	20·71	35·38	23·36	1·942

$K_{1086} = 1{\cdot}956.$

Zusammenstellung.

Die so erhaltenen Resultate sind in Tabelle 18, sowie in Fig. 10 zur Darstellung gebracht. In beiden Fällen sind die betreffenden Werte

mit a. oder b. bezeichnet, je nachdem die Einstellung von der Kohlensäure-Wasserstoff- oder von der Kohlenoxyd-Wasserdampfseite her erfolgte.

Eine Betrachtung der Tabelle lehrt, dass die mit a. bezeichneten Werte alle etwas höher liegen, als die andern. Die Abweichungen sind zwar nicht sehr gross, aber doch zu regelmässig, als dass man sie als zufällig bezeichnen möchte.

Tabelle 18.

Temp.	K (beob.) a.	b.	Mittel	K (ber.)[1]) aus C = 2·5084	= 2·4943
686	0·534	—	—	0·522	0·505
786	0·872	0·808	0·840	0·851	0·790
886	1·208	1·186	1·197	1·170	1·133
986	1·596	1·545	1·571	1·570	1·520
1005	1·62	—	—	1·650	1·597
1086	—	1·956	—	2·002	1·938
1205	2·126	—	—	2·538	2·457
1405	2·49	—	—	3·433	3·320

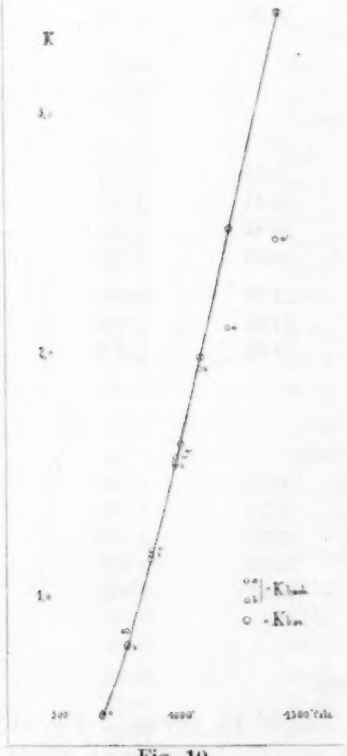


Fig. 10.

Auffällig ist es, dass die Reaktion scheinbar über das Gleichgewicht hinausgeht. Diese Erscheinung lässt sich auch nicht dadurch erklären, dass durch die Reaktionswärme die Temperatur geändert würde, denn gerade bei der Bildung von Kohlenoxyd und Wasserdampf, die ja unter Wärmeabsorption erfolgt, entstehen die höhern K-Werte, die einer höhern Temperatur entsprechen würden.

Eine hinreichende Erklärung dafür habe ich bisher nicht finden können und deshalb die Mittelwerte aus beiden Versuchsreihen genommen. Möglich wäre es ja, dass vielleicht bei den b-Versuchen das Thermoelement die Wandung des Ofens berührt hätte, welche ja wohl sicher um einige Grade heisser ist, als der Luftraum. Die hierzu nötigen Temperaturdifferenzen sind übrigens sehr gering, sie betragen für:

[1]) Vergl. S. 521.

786° Cels.	10°
886° „	3°
986° „	6°

auch liegt die Möglichkeit vor, dass der Dampfdruck des Wassers bei den b-Versuchen, infolge eines geringen Temperaturfehlers oder infolge von Tröpfchenbildung (bedingt durch die, wenn auch geringen Schwankungen der Temperatur) zu niedrig angesetzt worden wäre.

Nach dem Vorbild von Luggin (vergl. S. 521) lässt sich nun K als Funktion der Temperatur darstellen, wenn man in die Formel:

$$\log K = -\frac{2232}{T} - 0{\cdot}08463 \log T - 0{\cdot}0002203\, T + \text{Konst.}$$

zur Ermittlung der Konstanten einen K-Wert einsetzt. Ich habe für $T = 1259°$ abs., $t = 986°$, $K = 1{\cdot}570$ gesetzt. Es ergibt sich dann für die Konstante der Wert $C = 2{\cdot}5084$. Luggin fand $C = 2{\cdot}4943$. Die Übereinstimmung, die sich aus der Differenz zu 3 % ergibt, ist eine so überraschend gute, wie man sie nie erwartet hätte. In der Tabelle 18 sind die mit beiden C-Werten ermittelten Werte für K unter $K_{(ber.)}$ aufgeführt, sie stimmen nicht nur untereinander, sondern bis 1086° auch mit den beobachteten K-Werten ganz vorzüglich überein, wie dies noch deutlicher aus der Kurve zu ersehen ist. Da Luggins Wert für C mit Hilfe von Horstmanns Gleichgewichtskonstanten ermittelt worden ist, so fällt hiermit auch der Vorwurf, den man gegen Horstmanns Explosionsversuche geltend gemacht hat. Dieses ganz unerwartete Resultat können wir uns nur erklären, wenn wir annehmen, dass die Umwandlung im freien Gasraume ohne Katalysator selbst bei 2600° noch nicht momentan zum Gleichgewicht führt, dass aber die Verteilung des Sauerstoffs schon bei der Explosion im richtigen Verhältnis erfolgt.

Auffallende Abweichungen zeigen die beobachteten Werte von den berechneten bei Temperaturen oberhalb 1100°. Man könnte geneigt sein, dieselben dadurch zu erklären, dass innerhalb der Austrittskapillare eine Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten niedrigerer Temperatur stattfindet. Diese Annahme scheint mir aber nicht zutreffend zu sein, denn dann müsste man bei der Veränderung der Durchleitungsgeschwindigkeit auch eine Veränderung von K erhalten; trotzdem ich nun aber diese letztere zwischen 14 ccm und 36000 ccm / Stunde variiert habe, habe ich eine Veränderung von K nicht beobachten können.

Es scheint vielmehr, als ob die Formel hier wegen der Dissociation der Gase versage. Die Werte der mittlern Molekularwärmen, die der Formel

zu Grunde liegen, sind nämlich aus den Explosionsdrucken, die bei der Zersetzung von Sprengstoffen entstehen, abgeleitet worden. Dieselben betragen bis zu 7000 Atm. Da nun aber bei so hohen Drucken die Dissociation, selbst bei den Explosionstemperaturen, verschwindend gering sein wird, so gilt auch Luggins Formel nur dann, wenn man die Dissociation vernachlässigen kann. Die quantitative Bestimmung der letztern würde das Thema einer besondern Arbeit sein, die mit Hilfe der Heräusschen Quarzgefässe, vielleicht auf manometrischem Wege zu lösen wäre. Mir lag zunächst nur daran, nachzuweisen, dass die Dissociation bei 1400° überhaupt schon messbar wird. Dieser Nachweis ist mir nun auch geglückt. Ich habe zu diesem Zwecke ein Gemisch von Kohlensäure und Wasserdanpf zu gleichen Teilen durch das Reaktionsgefäss bei 1400° geschickt und die Gase nach ihrem Austritt analysiert. Es ergab sich ein Gehalt von 1·5‰ Kohlenoxyd und 0·2‰ Wasserstoff. Wenn nun auch diese Mengen keineswegs zur Erklärung der recht erheblichen Abweichungen ausreichen dürften, so ist doch hier ein Rückgang der Dissociation innerhalb der Austrittskapillare viel wahrscheinlicher, da erstens die Wärmetönung der beiden in Frage kommenden Reaktionen viel grösser und zweitens für reines Knallgas durch Versuche von V. Meyer, Bodenstein, Mitscherlich und Hélier festgestellt worden ist, dass die untere Explosionsgrenze noch unterhalb 700° liegt.

Schlusswort.

Die Resultate meiner Untersuchungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Es wurde — in der Absicht, den Wassergasprozess einer Untersuchung vom Standpunkte der chemischen Dynamik zu unterziehen — zunächst das Gleichgewicht:

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$$

untersucht. Hierbei ergab sich:

2. Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes ist bis zu 1400° für diese Reaktion experimentell bestätigt.

3. Die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{CO \,.\, H_2O}{CO_2 \,.\, H_2}$$

lässt sich bis 1100° berechnen nach der Formel:

$$\log K = -\frac{2232}{T} - 0{\cdot}08463 \log T - 0{\cdot}0002203\, T + 2{\cdot}5084;$$

diese Gleichung lässt sich, wie Luggin gezeigt hat, auch zur Darstellung von Horstmanns eudiometrischen Versuchen verwenden.

4. Bei höhern Temperaturen wächst die Gleichgewichtskonstante langsamer, als nach der Formel zu erwarten, vielleicht infolge von Dissociation.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Ostwald, für die Anregung und das Interesse an dieser Arbeit, sowie die mir stets bereitwilligst erteilten Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Auch Herrn Prof. Dr. Bredig und Herrn Privatdozent Dr. Luther bin ich für ihre Unterstützung zu grösstem Danke verpflichtet.

Ganz besonders aber drängt es mich, Herrn Privatdozent Dr. Bodenstein an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die mir in so reichem Masse erteilten Ratschläge und die tatkräftige Unterstützung, die er mir jederzeit freundlichst gewährt hat.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

Untersuchungen über den Zustand gasförmig-flüssig.

Von

A. Schükarew.

(Mit 3 Figuren im Text.)

1. Kritische Wärme.

Mit dem Worte „kritische Wärme" bezeichne ich kurz die Wärme, welche notwendig ist, um die molekulare Menge eines Stoffes von Zimmertemperatur in den kritischen Zustand überzuführen. Die Kenntnis dieser Grösse schien mir einigermassen interessant zu sein, und ich beschäftigte mich daher in Erweiterung einer im hiesigen Laboratorium seit längerer Zeit ausgearbeiteten Methode über die spezifische Wärme mit der Bestimmung jener Wärmegrösse.

Wenn meine Arbeit auch noch nicht beendigt ist, so mache ich dennoch schon jetzt über die befolgte Methode und die gewonnenen Versuchsergebnisse diese Mitteilung.

Methode.

Ich wendete die vortreffliche Methode an, welche von Herrn Prof. Louguinine für seine Untersuchungen über die spezifische Wärme der hochsiedenden Flüssigkeiten benutzt wurde, und welche neuerdings ausführlich in dem Journ. de Phys. (3) **10**. 5, (1901) beschrieben ist. Nur wenige Änderungen, welche dem besondern Charakter dieser Untersuchungen angepasst sind, sind von mir eingeführt worden.

Der Apparat von Prof. Louguinine besteht kurz aus einem kleinen Kalorimeter (von 150—300 ccm), das auf ein Tischchen gestellt, mit einem kleinen Berthelotschen Wasserumschlag und mit einem sich vertikal bewegenden Rührer versehen ist. In genügender Entfernung von dem Kalorimeter befindet sich ein auf Eisenbahnschienen beweglicher Dampfkessel. Dieser Kessel hat einen Cylinder mit einem Hohlrohre und einen Kühler. In dem Hohlrohre wird mit besondern Zangen der zu erhitzende Körper gehalten. Der Dampf einer Flüssigkeit geht aus dem Kessel in den Cylinder, erhitzt das Hohlrohr mit den Zangen und dem Körper, kondensiert sich in dem Kühler und kehrt

dann in den Kessel zurück. Neben dem Körper ist in dem Hohlrohre ein Thermometer befestigt. Wenn der Körper ziemlich lange bis zum Siedepunkt der angewandten Flüssigkeit erhitzt ist, bewegt man den Kessel, welchen wir weiter mit dem Namen Erhitzer bezeichnen wollen, auf den Eisenbahnschienen nach dem Kalorimeter, bis das Hohlrohr sich direkt über dem Kalorimeter befindet, und lässt den Körper durch Niederdrücken eines besondern Knopfes g in das Kalorimeter fallen. Darnach schiebt man den Erhitzer weg und beobachtet die Temperaturänderung des Kalorimeters.

Da man bei meinen Untersuchungen mit der Möglichkeit von Explosionen rechnen musste, so wurde Sorge getragen, dass man alle Manipulationen von fern ausführen konnte. Daher wurde die Feder p Fig. 4 (siehe die Abhandlung des Prof. Louguinine) rückgekehrt so, dass sie die Zange o öffnet; der Knopf g wurde durch einen Messingring ersetzt. Die obere Decke des Erhitzungscylinders wurde ausserdem mit einer elektrisch (durch Asbest) isolierten Stange versehen.

Für die Befestigung des Körpers in den Zangen setzt man nun auf den Ring g ein Stück von dünnem Eisendraht, zieht den Ring nach oben und befestigt das zweite Ende des Drahtes an dem obern Teil der isolierten Stange; so sind die Zangen verschlossen. Die Stange ist mit einem Strom verbunden, dessen zweiter Draht in einer Platte endigt, welche an dem Tischchen (Fig. 2) des Kalorimeters befestigt ist. Wenn man den Erhitzer an dieses Tischchen heranrückt, so schliesst sich der Strom mit dem Metall des Erhitzers selbst, der Eisendraht verbrennt, die Feder öffnet die Zange, und der Körper fällt in das Kalorimeter. Die Bewegung des Erhitzers kann man leicht von fern mittels einer Schnur vollziehen, die Rückbewegung vollzieht sich automatisch durch eine Last; den kalorimetrischen Rührer kann man ebensoleicht von fern durch Schliessen des Stromes einer kleinen Dynamomaschine in Bewegung setzen.

Das Kalorimeter wird wie gewöhnlich mit Wasser gefüllt und nach dem Versuche zur Bestimmung der Wassermenge mit dem Körper und Thermometer gewogen. Die Beobachtungen der beiden Thermometer, desjenigen des Erhitzers und desjenigen des Kalorimeters, führt man ebenso von weitem aus mit einem starken Fernrohr.

Diese Vorrichtung habe ich bis jetzt beibehalten, obgleich ich in den ganzen Reihen der Versuche nur eine Explosion hatte, welche übrigens vollkommen gefahrlos verlief.

Die Flüssigkeiten, welche ich in den Kessel für die Erhitzung meines Apparates brachte, waren verschiedene Gemische: für die Temperatur 200°: Cumol und Chinolin, für höhere Temperaturen: reines

Chinolin oder mit einem Zusatz von Benzophenon. Die Proportion des Gemisches kann nur experimentell gefunden werden, da der lange Weg des Dampfes seine Temperatur genügend vermindert. Da der Dampf in den Kessel mittels des Kühlers zurückkehrt, so hält sich auch bei Gemischen die Temperatur des Erhitzers stundenlang vollkommen konstant.

Zu meinen Versuchen wählte ich immer die Temperatur des Erhitzers 2—5° über der höchsten kritischen Temperatur, welche für die untersuchte Flüssigkeit von verschiedenen Autoren angegeben wurde[1]). Das tat ich, um die Sicherheit zu haben, dass der kritische Zustand auch wirklich erreicht war. Die Dauer der Erhitzung war nicht weniger als 3 Stunden bei konstanter Temperatur. Durch besondere Versuche (Erhitzungsdauer 6 Stunden und Vergleich mit den früher erhaltenen Zahlen) überzeugte ich mich, dass diese Zeit ausreichend war, um den konstanten Endzustand zu erreichen. Das Thermometer des Erhitzers, das mit dem Normalthermometer verglichen war (der herausragende Teil wurde in Betracht gezogen), wurde in dünnes Metallpulver eingetaucht und dieses Metallpulver in eine Metallkapsel eingebracht, welche die gleiche, die untersuchte Flüssigkeit enthaltende und weiter beschriebene Metallkapsel unmittelbar berührte.

Fig. 1.
Natürliche Grösse.

Ich bringe die zu untersuchende Flüssigkeit in die Metallkapsel, welche derjenigen, die Herr Professor Louguinine für seine Versuche benutzte[2]), vollkommen ähnlich ist. Sie ist, statt aus Platin, aus Eisen angefertigt; es ist das sogenannte Sparklet, dessen Schliessungspfropfen beseitigt und durch ein dickwandiges langes Platinrohr ersetzt ist. Dieses Rohr ist, damit die Kapsel beim Einbringen in das Kalorimeter vollkommen in das Wasser eingetaucht werden kann, spiralig gedreht, wie die beigegebene Figur 1 erkennen lässt. Man füllt die Kapsel mit der Flüssigkeit, wie die gewöhnlichen Glaskügelchen, durch Erhitzen und Einsenken des Spiralendes in die Flüssigkeit. Nach dieser Operation kehrt man die Kapsel mit dem Rohr nach oben und trocknet dieses durch Erhitzen. Dann stellt man in seine Mündung einen kleinen,

[1]) In letzter Zeit habe ich den Apparat für die Bestimmung der kritischen Temperatur konstruiert und mit ihm einige der beigefügten Zahlen bekommen. Doch geschah dies leider dann, als die thermischen Bestimmungen meistens abgeschlossen waren.

[2]) Loc. cit. S. 16.

mit der Kapsel voraus abgewogenen Goldkeil und schmilzt das Gold rasch in der Spitze der Gebläseflamme. Das Zuschmelzen gelingt immer fast ebenso leicht und schnell, wie das der Glaskügelchen. Wenn das Rohr genügend lang ist, so ist die Erhitzung der Kapsel beim Zuschmelzen wegen der schlechten Wärmeleitung des Platins sehr gering, und man kann leicht beliebig flüssige Stoffe in diese einschmelzen. Das Ausleeren der Kapsel vollzieht man durch Abschneiden eines kleinen Stückes vom Ende des Platinrohres.

Ich bestimmte den Wärmewert jeder Kapsel in besondern Versuchen vor den eigentlichen Versuchen mit der Flüssigkeit. Die Änderung ihres Wärmewertes beim Abschneiden eines kleinen Teiles des Platinrohres beim Übergang von einer Menge oder von einer Flüssigkeit zu einer andern bestimmt man leicht entweder durch Wägung des abgeschnittenen Teiles oder aus der Differenz nach Wägung der entleerten Kapsel (daher ist es bequem, das Rohr mit Gold einzuschmelzen, da das Gold und Platin dieselbe spezifische Wärme haben). Nach einer Reihe von Versuchen wiederholte ich die unmittelbare Bestimmung des Wärmewertes der benutzten Kapsel und fand immer die entsprechenden Zahlen.

Ich versuchte nicht, meine Kapseln vollkommen luftfrei mit den Flüssigkeiten einzuschmelzen; ich glaube, dass es ziemlich schwer sein wird, doch lötete ich sie möglichst heiss. Wenn die Anwesenheit der Luft die Genauigkeit der Bestimmungen der kritischen Temperatur beeinflussen kann, so glaube ich, dass bei meinen Versuchen, indem die kritische Temperatur im voraus überschritten wurde, dieser Umstand keinen besondern Einfluss gehabt haben wird. Der Wärmewert dieser Luft ist im allgemeinen, wie es die Berechnungen zeigen, im Vergleich mit den andern Grössen des Versuchs verschwindend klein. Für einige unten angeführte theoretische Berechnungen ist es notwendig, das Volumen der benutzten Kapsel zu kennen. Das führte ich durch vollkommene Füllung der Kapsel mit Wasser und Wägung aus. Die Ausdehnung der Kapsel kann man vernachlässigen (sie beträgt z. B. 0·007 ccm auf 6·07 ccm; die Genauigkeit der Volumenbestimmungen erreicht nicht 0·01 ccm, da man nicht sehen kann, ob alle Luft aus der Kapsel beseitigt ist).

Einige Worte sollen über die Stoffe gesagt werden, die ich für meine Untersuchungen brauchte. Sie waren sorgfältig gereinigt und schliesslich analysiert. Für alle drei bis vier Versuche nahm ich stets eine neue Menge der Flüssigkeit. Nach der ersten Erhitzung jeder Flüssigkeit in meinen Kapseln bis zur kritischen Temperatur, also nach den ersten drei bis vier Versuchen wurde diese aus der Kapsel aus-

gegossen und auf mögliche Zersetzung durch nochmalige Analyse geprüft. Nur dann wurden die Versuche fortgesetzt, wenn die zweite Analyse von der ersten nicht stark abwich. Ausserdem wurde in einigen Fällen, insbesondere dann, wenn die Verbrennungsanalyse besondere Schwierigkeiten darstellte, die Flüssigkeit aus der Kapsel nach den ganzen Reihen der Versuche gesammelt und auf die Änderung ihrer Siedetemperatur geprüft. Die Siedepunktbestimmungen wurden mit dem Apparat von Schmidt[1]) bei künstlicher Einstellung des Normaldruckes (760 mm bei 0°) hergestellt.

In allen Rechnungen ist die Korrektion auf Wärmeverlust des Kalorimeters infolge Strahlung nach der Regnault-Pfaundlerschen Formel berücksichtigt und die spezifische Wärme des Wassers bei 20° als Einheit angenommen.

Alle Rechnungen wurden so ausgeführt, dass man die unmittelbar gemessene Wärme durch das Intervall zwischen der Temperatur des Erhitzers und der Endtemperatur des Kalorimeters mal Gewicht der genommenen Flüssigkeit dividierte, also die mittlere spezifische Wärme zwischen der kritischen und Zimmertemperatur bestimmte. Diese Zahl diente zur weitern Bearbeitung.

Ich habe diese Rechnungsmethode darum angewandt, weil die kalorimetrische Endtemperatur, welche von der Zimmertemperatur abhängig ist, wie auch die Temperatur des Erhitzers, welche von dem Barometerstand bedingt ist, von Versuch zu Versuch einige kleine Schwankungen erleiden.

Zahlen.

1. Isopropylalkohol. Kritische Temperatur $\Theta = 234{\cdot}6°$ (Nadejdin)[2]).
Siedetemperatur bei 760 mm: $= 81{\cdot}7°$.

Analyse:	Berechnet:	Gefunden:
	$C = 60{\cdot}00\%$	$C = 59{\cdot}72\%$
	$H = 13{\cdot}33$	$H = 13{\cdot}12$.

Der Alkohol wurde von den einzelnen Versuchen gesammelt; er zeigte die Siedetemperatur 81·3° bei 760 mm und gab bei der Analyse:

	Früher gefunden:
$C = 59{\cdot}96\%$	$C = 59{\cdot}72\%$
$H = 13{\cdot}47$	$H = 13{\cdot}12$

Also war der Alkohol durch die Erhitzung in meinen Versuchen fast unverändert geblieben.

---

[1]) Diese Zeitschr. **7**, 441 (1891).
[2]) Diese Zeitschr. **7**, 605 (1891).

Angewendete Menge	Volumen der Kapsel	Schliessliche Dichte	Temperaturintervall	Kritische spezifische Wärme	Mittelwert	v_M in Litern	Krit. Wärme Q_M 22—237°
1·312	6·04	0·218	236·6—22·6	1·055	1·056	0·275	13620
			236·5—22·7	1·058			
1·513	5·62	0·269	236·0—23·6	0·979	0·983	0·223	12700
			236·4—22·7	0·995			
			236·2—23·2	0·976			
1·944	5·62	0·346	236·6—23·2	0·951	0·950	0·173	12250
			235·8—23·7	0·964			
			236·4—23·6	0·936			
3·145	6·04	0·521	242·5—22·9	0·839	0·841	0·115	10850
			236·9—21·9	0·843			
3·464	5·62	0·616	236·8—23·3	0·801	0·809	0·0974	10450
			236·9—23·4	0·813			
			237·5—23·8	0·812			

Mittel 237 —22·6

2. Aceton (aus dem Bisulfit). $\Theta = 237{\cdot}5°$ (Sajotschewski); 234·4° (Galitzin[1]); nach meiner Bestimmung 234·4°. Siedetemperatur bei 760 mm 56·06°.

Analyse;

Berechnet:	Gefunden:
$C = 62{\cdot}08\%$	$C = 61{\cdot}95\%$
$H = 10{\cdot}34$	$H = 10{\cdot}54.$

Angewendete Menge	Volumen der Kapsel	Schliessliche Dichte	Temperaturintervall	Kritische spezifische Wärme	Mittelwert	v_M in Litern	Krit. Wärme Q_M 22—241°
1·509	6·07	0·249	240·8—21·9	0·709	0·713	0·233	9050
			240·7—21·6	0·716			
1·735	6·07	0·286	242·2—21·8	0·671	0·675	0·203	8570
			241·0—21·8	0·674			
			241·3—22·1	0·681			
1·908	6·04	0·316	240·6—22·3	0·666	0·665	0·184	8440
			242·0—21·7	0·662			
			241·0—21·7	0·668			
1·927	6·04	0·309	237·4—23·6	0·667	0·666	0·182	8460
			237·6—22·6	0·666			
2·257	6·04	0·377	241·0—22·7	0·638	0·638	0·155	8100
			241·2—22·0	0·639			
2·533	6·07	0·417	243·3—22·0	0·619	0·621	0·139	7880
			242·5—22·4	0·624			
2·904	6·04	0·481	241·6—22·6	0·599	0·599	0·121	7600
			241·0—22·1	0·599			
3·415	6·07	0·563	241·8—22·1	0·565	0·567	0·103	7200
			241·6—21·8	0·570			

Mittel 241·1—22·2

Die Analyse des Acetons nach den Versuchen ergab:

	Früher gefunden:
$C = 61{\cdot}70\%$	$C = 61{\cdot}95\%$
$H = 10{\cdot}63$	$H = 10{\cdot}54.$

[1]) Diese Zeitschr. **7**, 605 (1891).

3. Methylalkohol. $\Theta = 240°$ (Ramsay und Young[1]).
Siedetemperatur bei 760 mm 64·60.

Analyse:	Berechnet:	Gefunden:
	$C = 37{\cdot}50\%$	$C = 37{\cdot}64\%$
	$H = 12{\cdot}50$	$H = 12{\cdot}68$.

Angewendete Menge	Volumen der Kapsel	Schliessliche Dichte	Temperaturintervall	Kritische spezifische Wärme	Mittelwert	v_M in Litern	Krit. Wärme Q_M 22—242°
1·190	6·05	0·197	244·2—21·7	1·095	1·096	0·162	7720
			243·8—21·5	1·097			
1·655	6·07	0·273	244·6—22·1	1·039	1·038	0·117	7310
			242·0—22·3	1·049			
			241·8—22·3	1·026			
1·925	6·07	0·317	240·5—23·2	0·997	1·000	0·101	7040
			243·5—23·0	1·005			
			243·5—22·9	1·000			
2·230	6·07	0·367	243·0—22·7	0·955	0·956	0·0871	6730
			243·8—22·7	0·964			
			241·8—22·6	0·948			
2·424	6·07	0·399	241·0—21·5	0·932	0·931	0·0801	6550
			241·8—21·5	0·931			
			243·0—21·7	0·931			
2·739	6·07	0·451	243·2—21·7	0·898	0·888	0·0709	6250
			242·2—22·2	0·881			
			241·7—21·8	0·884			
2·939	6·05	0·484	243·5—22·5	0·867	0·872	0·0661	6140
			243·0—22·3	0·877			
3·287	6·05	0·543	241·8—21·3	0·830	0·829	0·0589	5890
			242·0—21·7	0·829			
			243·0—22·8	0·827			
			Mittel 242·6—22·1				

Die Analyse des Alkohols nach den Versuchen ergab:

	Früher gefunden:
$C = 37{\cdot}66\%$	$C = 37{\cdot}64\%$
$H = 12{\cdot}73\%$	$H = 12{\cdot}68\%$.

Seine Siedetemperatur wurde gefunden zu 64·660 bei 760 mm.

4. Äthyläther (wochenlang mit Natrium erhitzt und schliesslich mit Natrium destilliert). $\Theta = 190—200°$ (nach verschiedenen Autoren), nach meiner Bestimmung 193·0° Siedetemperatur bei 760 mm 34·2°.

Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, eine gute Analyse des so flüchtigen Stoffes zu bekommen. Ich führe nur das Verhältnis von Kohlenstoff zum Wasserstoff von drei Analysen an:

I. 4·78
II. 4·82 } Mittelwert 4·79. Berechnetes Verhältnis: 4·80.
III. 4·77

Der Äther nach den Versuchen wurde gesammelt und sein Siedepunkt bei 760 mm gefunden zu 34·16°.

[1]) Diese Zeitschr. 7, 605 (1891).

Angewendete Menge	Volumen der Kapsel	Schliesslliche Dichte	Temperaturintervall	Kritische spezifische Wärme	Mittelwert	v_M in Litern	Krit. Wärme Q_M 22—200°
1·116	6·05	0·193	199·6—22·6	0·756	0·755	0·364	9940
			201·4—22·7	0·754			
1·492	6·05	0·247	199·0—23·3	0·718	0·719	0·300	9470
			198·5—23·0	0·726			
			200·0—23·2	0·712			
1·535	6·05	0·254	199·4—20·9	0·729	0·723	0·292	9520
			198·2—20·5	0·718			
1·542	6·05	0·255	200·0—23·0	0·713	0·713	0·290	9390
			201·0—22·5	0·713			
1·976	6·05	0·327	200·0—23·0	0·689	0·685	0·227	9020
			200·0—23·1	0·681			
2·433	6·05	0·402	200·5—22·7	0·654	0·655	0·184	8630
			201·0—23·4	0·656			
3·058	6·05	0·505	201·0—23·4	0·605	0·606	0·146	7980
			198·0—22·0	0·607			
			Mittel 200·0—22·5				

Theorie.

Die Betrachtung der erhaltenen Zahlen zeigt, dass die kritische Wärme, also die Wärme, welche notwendig ist, um ein g-Molekül des Stoffes von Zimmertemperatur in den kritischen Zustand überzuführen, von der schliesslichen Dichte des kritischen Dampfes abhängig ist. Man kann diese Grösse mit der Wärmegrösse vergleichen, die notwendig ist, um ein g-Molekül des Stoffes von der Zimmertemperatur bis zur kritischen zu erhitzen, aber unter der Bedingung, dass der Stoff bei dieser letzten Temperatur das Volumen hat, welches sein Dampf bei seiner normalen Siedetemperatur haben muss.

Diese letzte Wärmegrösse kann man in folgender Weise berechnen: Man erhitzt die grammmolekulare Menge der Flüssigkeit von Zimmertemperatur (in unserm Falle von 22°) bis zu ihrer Siedetemperatur und verbraucht dazu die Wärmemenge q; man verdampft dann die Flüssigkeit bei ihrer Siedetemperatur und verbraucht dazu die Wärmemenge q_1, der Dampf nimmt nun das Volumen $v_t = 22{\cdot}34\,(1 + \alpha t)$ l an, wo t die Siedetemperatur der Flüssigkeit bedeutet; man erhitzt schliesslich den Dampf bei konstantem Volumen v_t von der Siedetemperatur bis zur kritischen (oder in unserm Falle ein wenig höher) und braucht dazu die Wärmemenge q_2. Dann ist die Gesamtwärme:

$$q + q_1 + q_2$$

verbraucht. Bei diesem Vorgange ist aber die äussere Arbeit r geleistet, welche dem Produkt des Normaldruckes $p = 1033$ g und des Volumens v_t gleich ist (wir vernachlässigen das Anfangsvolumen der

Flüssigkeit). Man dividiert dieses Produkt durch das mechanische Wärmeäquivalent = 42475 g cm (= 1 cal.) und erhält q_3.

Also ist die Wärme Q', welche für den Übergang in den kritischen Zustand bei grossem Volumen und ohne äussere Arbeitsleistung erforderlich ist, gleich:

$$Q' = q + q_1 + q_2 - q_3.$$

Die Rechnung dieser Grösse führt zu folgenden Zahlen:

1. Isopropylalkohol. Molekulargewicht = 60. Siedetemperatur = 81·5°. (Mittelwert von zwei oben angeführten Bestimmungen); spezifische Wärme in flüssigem Zustande, molekular 42·26 (Louguinine). Latente Verdampfungswärme, molekular 9468 (Louguinine). Die spezifische Wärme des Dampfes ist noch nicht bekannt. Die spezifische Wärme des Dampfes von Methylalkohol ist = 0·458 (p = konst.) (Regnault) pro Gewichtseinheit; des Äthylalkohols — 0·453 (R.). Daraus kann man als sehr wahrscheinliche Grösse für die spezifische Wärme des Dampfes von Isopropylalkohol die Zahl 0·448 pro Gewichtseinheit (p = konst.) wählen, woraus die molekulare spezifische Wärme bei konstantem Volumen = 26·88 — 2 = 24·88 zu setzen ist. Aus diesen Zahlen ergibt sich:

q	= 42·26 (81·5 — 22)	= 2514
q_1		= 9468
q_2	= 24·88 (237 — 81·5)	= 3868
q_3	$= \frac{1033 \times 2905}{42475}$	= — 702
		15150 (abgerundet).

2. Aceton. Molekulargewicht = 58. Siedepunkt = 56°. Molekulare spezifische Wärme im flüssigen Zustande 31·2 (R.). Latente Verdampfungswärme, molekulare 7500 (R.). Molekulare spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Volumen 21·65 (Wie.). Also:

q	= 31·2 (56 — 22)	= 1060
q_1		= 7500
q_2	= 21·65 (241 — 56)	= 4006
q_3		= — 650
		11910 (abgerundet).

3. Methylalkohol. Molekulargewicht = 32. Siedepunkt = 64·6°. Molekulare spezifische Wärme im flüssigen Zustande 21·4. Molekulare Verdampfungswärme 8510 (Ramsay) Molekulare spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Volumen 12·7 (R.).

q	= 21·4 (64·6 — 22)	= 918
q_1		= 8510
q_2	= 12·7 (242 — 64·6)	= 2253
q_3		= — 675
		11000 (abgerundet).

4. Äthyläther. Molekulargewicht = 74. Siedetemperatur 34·2°. Molekulare spezifische Wärme im flüssigen Zustande 39·0° (Nadejdin). Molekulare Verdampfungswärme 6700 (Andrews). Molekulare spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Volumen 33·5 (Regnault).

q	$= 39{\cdot}0\ (34{\cdot}2 - 22)$	$= 476$
q_1		$= 6700$
q_2	$= 33{\cdot}5\ (200 - 34{\cdot}2)$	$= 5552$
q_3		$= -\ 613$
		12110 (abgerundet).

Vergleicht man die so berechneten Zahlen mit den experimentell gefundenen kritischen Wärmen, so kann man leicht sehen, dass der Übergang vom kleinen Volumen (v_M) bei meinen Versuchen zu dem grossen Volumen $[v_t = 22{\cdot}34\,(1 + \alpha t)\,l]$, das die berechneten Zahlen voraussetzen, Wärme verbraucht.

Man kann das Gesetz der Änderung dieser Wärme theoretisch berechnen, indem man die van der Waalssche Gleichung in Betracht zieht. Nämlich in dieser Gleichung stellt das Glied:

$$\frac{a}{v^2}$$

die innere Arbeit des Gases oder Dampfes oberhalb der kritischen Temperatur dar. Bei der Änderung des Volumens dieses Dampfes muss die Arbeit:

$$\int_{v_0}^{v} \frac{a}{v^2}\,dv = -a\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0}\right)$$

geleistet werden. Diese Arbeit dividiert durch das mechanische Wärmeäquivalent muss der Wärme gleich sein, welche diese Änderung braucht, also in unserm Falle der Differenz der berechneten (Q') und gefundenen (Q) kritischen Wärme:

$$Q' - Q,$$

also:

$$-\frac{a}{A}\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0}\right) = -(Q' - Q). \qquad (1)$$

Hier bedeutet A das mechanische Wärmeäquivalent, und v_0 ist gleich dem Volumen des Dampfes bei 760 mm und Siedetemperatur der Flüssigkeit, v bedeutet das Volumen der grammmolekularen Menge des Stoffes in meinen Versuchen (siebente Kolonne der Tabellen).

Da v_0 im Vergleich von v sehr gross ist, so kann man das Glied $\frac{1}{v_0}$ vernachlässigen, und man kann setzen:

$$(Q' - Q)\,v = \frac{a}{A} = \text{konst.}$$

Die nachfolgenden Tabellen stellen die Prüfung dieser Beziehung dar.

Man kann aber noch eine andere Prüfung vornehmen. Es ist bekannt, dass die Grösse:

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_k^2}{p_k},$$

v_M	$Q' - Q$	$\frac{a}{A}$	v_M	$Q' - Q$	$\frac{a}{A}$
Isopropylalkohol.			Methylalkohol.		
0·275	1530	421	0·162	3280	533
0·223	2450	546	0·117	3690	432
0·173	2900	501	0·101	3960	400
0·115	4300	494	0·087	4270	371
0·0974	4700	458	0·080	4450	355
			0·071	4750	337
			0·066	4860	321
			0·059	5120	302
Aceton.			Äthyläther.		
0·233	2860	666			
0·200	3340	678	0·364	2170	790
0·184	3470	638	0·300	2640	792
0·182	3450	628	0·292	2590	756
0·155	3810	590	0·290	2720	789
0·139	4130	574	0·227	3090	701
0·121	4310	521	0·184	3480	640
0·103	4710	485	0·146	4130	603

wo T_k die kritische Temperatur nach absoluter Skala, und p_k der kritische Druck in Atmosphären ist.

Unter diesen Bedingungen (p in Atmosphären, v in Litern) ist $R = 0{\cdot}0821$, und das Äquivalent der Arbeit ist gleich 24·25 cal.:

$$\frac{27}{64} R^2 \times 24{\cdot}25 = 0{\cdot}069,$$

woraus a (in cal.) $= 0{\cdot}069 \frac{T_k^2}{p_k}$.

Die Prüfung dieser Formel für die von mir untersuchten Substanzen gibt verschiedene Zahlen, gemäss der Verschiedenheit in den Angaben von T_k und p_k.

1. Isopropylalkol	$T_k = 234 + 273$	$p_k = 53$ Atm.	(*Nadejdin*)	$a = 334$
2. Aceton	$= 237 + 273$	60 „	(*Sajotschewski*)	$a = 299$
„	$= 232 + 273$	52 „	„	$a = 336$
3. Methylalkohol	$= 240 + 273$	78·5 „	(*Ramsay* und *Young*)	$a = 231$
4. Äthyläther	$= 195 + 273$	40 „	„	$a = 377$
„	$= 195 + 273$	36 „	„	$a = 418$

Die so berechneten Zahlen sind ausnahmslos kleiner als die oben gefundenen.

2. Zweiphasige Wärme.

Es ist klar, dass die Grösse $Q' - Q$ die latente oder innere Zustandsenergie des Dampfes bei seiner kritischen Temperatur oder in deren Nachbarschaft darstellt. Aber der kritische Zustand ist nur der

letzte Punkt einer Reihe von Zuständen, die alle durch die Koexistenz zweier Phasen, der flüssigen und der gasförmigen, charakterisiert werden können. Der Übergang von den zweiphasigen Systemen zum kritischen geschieht kontinuierlich. Es entsteht darum die Aufgabe, die innere Energie dieser zweiphasigen Systeme bei verschiedenen Temperaturen zu messen und sie mit der innern Energie des Dampfes im kritischen Zustand zu vergleichen.

Die nachfolgenden Zeilen betreffen diese Messungen. Was die Methode anbetrifft, so bleibt sie dieselbe, wie bei den oben angeführten Messungen. Ich lötete die Flüssigkeiten in dieselben Kapseln und erhitzte sie bei wechselnden Mengen bis zu verschiedenen Temperaturen unter- und oberhalb der kritischen Temperatur. Die Erhitzung führte ich in demselben Apparat oder in einem ähnlichen aus. Bis jetzt ist in dieser Richtung nur der Äthyläther untersucht. Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Versuchsergebnisse.

Die Rechnung wurde wie früher so ausgeführt, dass die unmittelbar gemessene Wärme durch das Produkt aus der Menge des angewendeten Äthers und der Temperaturdifferenz des Erhitzers und der schliesslichen Temperatur des Kalorimeters dividiert wurde. Diese Zahlen, welche die mittlere zweiphasige spezifische Wärme darstellen, wurden zur weitern Bearbeitung benutzt (siehe Seite 560).

Die innere Zustandsenergie des gasförmig-flüssigen Systems des Äthers.
Konstante Konzentration = 0·253 (angenommene Menge = 1·535 g. Vol. 6·05 ccm).
Wechselnde Temperatur.

Erhitzungsintervall	Zweiphasige spezifische Wärme	Mittleres Temp.-Intervall $T - t$	Mittlere zweiphasige Wärme	Q_M von t bis T	Q'_M berechnet	$Q'_M - Q_M$
171·6—21·4	0·681	172—21	0·683	7630	11300	3670
172·2—21·3	0·686					
180·8—22·2	0·687	180—22	0·687	8080	11440	3360
190·0—22·3	0·707	190—22	0·706	8770	11770	3000
190·0—23·0	0·706					
199·4—20·9	0·729	199—21	0·723	9520	12110	2590
198·2—20·5	0·718					
221·0—19·4	0·712	222—20	0·713	10730	12920	2190
224·0—19·8	0·723					
239·0—20·9	0·723	239—21	0·725	11760	13450	1750
238·0—20·8	0·727					

Hier ist Q' in derselben Weise berechnet wie früher unter Berücksichtigung der Verschiedenheit der Endtemperatur. Die Grösse $Q' - Q$ stellt die Wärme dar, welche verbraucht wird, wenn das gasflüssige System bei gegebener Endtemperatur, z. B. 172, 180 u. s. w.,

von der Konzentration 0·253 bis zu der unendlich kleinen (grosses Volumen) übergeht.

Wie man aus der Tabelle sehen kann, nimmt dieser Energievorrat mit wachsender Temperatur ab.

Die innere Zustandsenergie des gasförmig-flüssigen Systems des Äthyläthers. Konstante Temperatur, wechselnde Menge des Äthers.

Angewendete Menge	Volumen der Kapsel	Schliessliche Dichte	Temperaturintervall	Zweiphasige spezifische Wärme	Mittelwert	v_M in Litern	2-ph. Wärme Q_M 22—190°
1·107	6·05	0·183	190·2—22·2	0·746	0·746	0·404	9270
1·550	6·05	0·256	188·0—22·3	0·713	0·709	0·289	8810
			189·4—21·3	0·706			
1·982	6·05	0·328	188·0—21·3	0·690	0·693	0·226	8610
			188·2—21·3	0·697			
2·433	6·05	0·402	189·3—21·6	0·667	0·667	0·184	8290
			191·0—21·9	0·667			
3·058	6·05	0·505	192·0—20·8	0·613	0·615	0·146	7640
			190·0—21·5	0·618			
			Mittel 189·8—22·6				
							21—96°
1·107	6·05	0·183	95·6—20·9	0·589	0·584	0·404	2650
			95·6—20·5	0·579			
1·550	6·05	0·256	95·4—20·2	0·588	0·583	0·289	2650
			95·4—20·9	0·578			
1·982	6·05	0·328	97·8—21·1	0·560	0·561	0·226	2550
			96·2—20·7	0·562			
2·433	6·05	0·402	96·9—21·2	0·563	0·560	0·184	2550
			97·1—21·0	0·558			
3·058	6·05	0·505	97·5—21·2	0·566	0·567	0·146	2580
			97·5—21·7	0·569			
			Mittel 96·5—20·9				

Angewendete Menge	Volumen der Kapsel	Schliessliche Dichte	Temperaturintervall	Kritische spezifische Wärme	Mittelwert	v_M in Litern	Krit. Wärme Q_M 23—240°
1·151	6·05	0·190	242 —23·1	0·741	0·743	0·389	11930
			242 —22·9	0·737			
			242 —23·2	0·751			
1·535	6·05	0·254	239 —20·9	0·723	0·725	0·292	11600
			238 —20·8	0·727			
1·743	6·05	0·287	239·2—22·0	0·706	0·709	0·257	11380
			239·2—22·2	0·713			
2·111	6·05	0·349	240·0—22·1	0·675	0·678	0·212	10900
			242·0—22·8	0·682			
2·373	6·05	0·392	242·0—22·5	0·657	0·667	0·189	10700
			241·0—23·0	0·687			
3·131	6·05	0·517	241·7—23·0	0·604	0·609	0·143	9780
			240·0—23·0	0·615			
			Mittel 240·0—22·6				

Rechnet man für die Temperatur 190° die Grösse $Q' = 11770$, und prüft man die Beziehung $(Q' - Q)v = \text{konst.}$, so bekommt man:

v_M	$Q' - Q$	$\frac{a}{A}$
0·404	2500	101
0·289	2960	85·5
0·266	3160	71·4
0·184	3480	64·0
0·146	4130	60·2

Es ist klar, dass diese Beziehung nicht auf Temperaturen unterhalb der kritischen, ja auch nicht auf solche in der nächsten Nachbarschaft, erweitert werden kann. Ich führe die Prüfung dieser Beziehung für die Temperatur 96° nicht durch, da es offenbar ist, dass bei dieser Temperatur, wenn die Grösse Q fast konstanten Wert hat, sie unanwendbar sein muss. Berechnet man dagegen die Grösse $\frac{a}{A}$ für die Temperatur 240°, so bekommt man:

v_M	$Q' - Q$	$\frac{a}{A}$
	$Q' = 13420$	
0·389	1490	579
0·292	1820	531
0·257	2040	524
0·212	2520	534
0·189	2720	514
0·143	3640	523

also bleibt die Grösse $\frac{a}{A}$ genügend konstant.

Die beigefügten Kurven stellen dar: 1. die Änderung der kritischen spezifischen Wärme und der zweiphasigen spezifischen Wärme mit der Konzentration des Systems in Gewichtseinheiten ausgedrückt; 2. die Änderung der totalen kritischen und zweiphasigen Wärme mit der Molekularkonzentration des Systems in Litern. Die der Ordinate nächsten Punkte sind theoretisch berechnet; sie stellen die Grösse Q' dar. Die beiden Kurvensysteme zeigen einige Ähnlichkeit mit den bekannten Andrewsschen Kurven.

Obgleich diese Prüfung bei der kritischen Temperatur und in ihrer Nachbarschaft nicht zu Gunsten der einfachen van der Waalsschen Gleichung ausfällt, liegt die Sache doch anders, wenn man die Grösse $\frac{a}{A}$ nach der Formel (1) aus zwei experimentellen Werten von Q, entsprechend den zwei Grössen von v, berechnet. Ich verschiebe aber diese Prüfung bis zum nächsten Aufsatz.

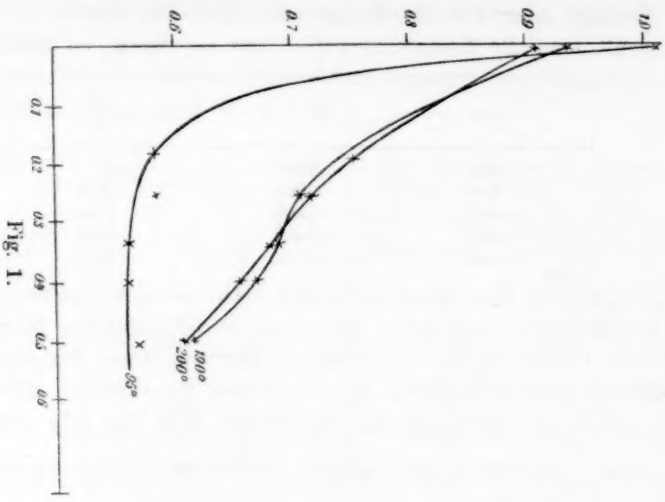


Fig. 1.

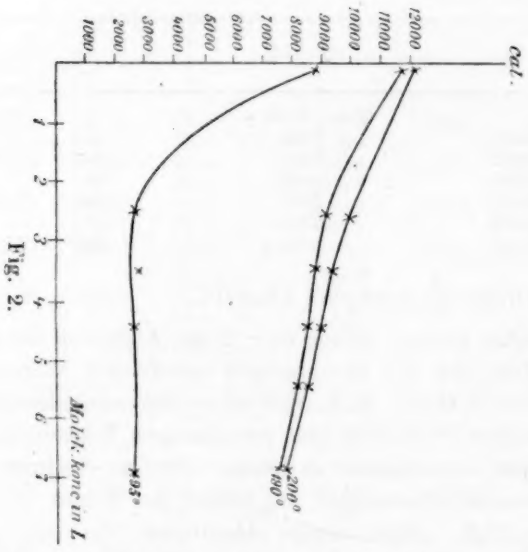


Fig. 2.

Zum Schluss bin ich Herrn Prof. Louguinine, der mir die reichen Mittel seines vortrefflichen Laboratoriums zur Verfügung gestellt hat, und Herrn Prof. Mathias, der bereits früher nach ähnlicher Richtung gearbeitet und mir bereitwilligst die Mitarbeit auf diesem Gebiete gestattet hat, zu besonderm Danke verpflichtet.

Moskau, März 1903.
Universität, Thermisches Laboratorium von Prof. Louguinine.

Die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen.

Von

Theodore William Richards[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

Die Schwierigkeiten, welche der genauen Bestimmung von Gefrierpunkten verdünnter Lösungen nach dem gewöhnlichen Verfahren anhaften, sind wohl bekannt. Ein kurzer Einblick in die Arbeiten von Jones[2]), Loomis[3]), Nernst und Abegg[4]) und Raoult[5]) genügt, selbst den flüchtigen Leser zu überzeugen, dass ausser den gewöhnlichen thermometrischen Fehlern und der quantitativen Arbeit im allgemeinen der Prozess im besondern kompliziert wird durch die Langsamkeit, mit der das Gleichgewicht erreicht wird. Diese Komplikation hat ihre Ursache in einer Überhitzung oder Unterkühlung, je nachdem das System erhitzt oder erwärmt wird.

Es war verdienstvoll, dass Nernst und Abegg ihre Aufmerksamkeit auf diese Gefahr richteten, auch hat der letztere von beiden, wie auch Raoult und Loomis unter besonderer Beachtung derselben einige wenige genaue Bestimmungen ausgeführt. Indessen waren ihre Vorsichtsmassregeln unglücklicherweise so eingehend ausgearbeitet, dass wenige Experimente gemacht wurden, und die Schwierigkeit scheint andere Arbeiter auf diesem Gebiet abgeschreckt zu haben.

Es ist leicht zu sehen, dass eine andere Methode angewendet werden könnte, welche die Hauptschwierigkeit in einer einfachern Weise überwindet, und die vorliegende Arbeit hat die kurze Mitteilung von dieser einfachern Methode zum Gegenstande.

Wie gesagt worden war, besteht die Hauptschwierigkeit in der Verzögerung, mit der das Gleichgewicht erreicht wird. Da das Gleichgewicht ein solches zwischen zwei Phasen ist, so kann es sich nur an der Oberfläche zwischen diesen beiden einstellen. Die Geschwindigkeit

[1]) Nach dem Manuskript übersetzt von W. Böttger.

[2]) Diese Zeitschr. **11**, 110 und 529 (1893); **12**, 623 (1893).

[3]) Wied. Ann. **51**, 500 (1894); Diese Zeitschr. **32**, 578 (1900); **37**, 407 (1901).

[4]) Diese Zeitschr. **15**, 681 (1894). — Abegg, Diese Zeitschr. **20**, 207 (1898).

[5]) Compt. rend. **125**, 751 (1897).

ist deshalb proportional der Ausdehnung der Oberfläche. Um also die Gefahr der Überhitzung oder Unterkühlung zu vermeiden, muss soviel Eis als möglich vorhanden sein, anstatt so wenig wie möglich.

Nichts konnte leichter sein als die Ausführung der Prozesse unter diesen neuen Bedingungen. Es ist wahr, dass die Lösung, welche das Eis umgibt, analysiert werden muss[1]), jedoch kann das oft volumetrisch geschehen oder einfach durch Verdampfung eines Teiles zur Trockne, und die damit verbundene Arbeit ist weit kleiner als bei der ältern Methode.

Während der Beckmannsche Apparat auf diese Weise mit einem grossen Überschuss von Eis benutzt werden kann, können ziemlich genaue Resultate nach folgendem einfachen Verfahren erhalten werden: Ein grosses Becherglas von etwa $^1/_2$ Liter Inhalt wird mit fein zerschlagenem Eis gefüllt. In vielen Fällen wird eine geringe Unreinheit des Eises keinen ernsten Fehler verursachen, es sei denn, dass die anwesende Unreinheit solcher Art ist, dass sie den Dissociationsgrad der Substanz, welche untersucht werden soll, beeinflusst oder sich chemisch mit ihr verbindet. Immerhin ist es in diesem Falle wichtig, dass das Wasser, welches zuerst das Eis umgibt, denselben Betrag an Unreinheit habe als das Eis selbst, deshalb ist es gut, einen geschmolzenen Teil von demselben Material für diesen Zweck zu benutzen. Das Becherglas wird mit einem Schutz von Wolle oder Baumwolle von mehrern Centimetern Dicke umgeben, um das Schmelzen zu verzögern. Die Temperatur des schmelzenden Eises wird dann mittels eines tief eingetauchten genauen Thermometers gemessen, bis der Nullpunkt konstant wird. Eine kleine Portion der zu untersuchenden Substanz, die in ca. 10 ccm desselben Wassers gelöst ist, wird zugefügt und die Mischung wird mit einer 10 ccm Pipette gerührt, bis die Temperatur angenähert konstant geworden ist. Die Pipette wird dann von der geringen Menge kalter Flüssigkeit befreit und schnell dazu benutzt das entsprechende Flüssigkeitsvolum aus der unmittelbaren Umgebung der Thermometerkugel aufzunehmen. Das Thermometer, das natürlich vor jeder Ablesung leise geklopft werden muss, bleibt überraschend konstant während des Prozesses, da das langsame Schmelzen nur an den Seiten und am obern Teil des Becherglases stattfindet, und die Diffusion durch die Zwischenräume des Eises zu langsam ist, um einen bedeutenden Einfluss zu besitzen. Wenn die mit der Pipette herausgezogene Menge mit einer

[1]) Roloff behandelte konzentrierte Lösungen in dieser Weise: Diese Zeitschr **18**, 572 (1895). Professor A. A. Noyes hat mir freundlichst die Bestimmung, ohne Entfernung der Lösung durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit, vorgeschlagen. Diese Abänderung wird bald geprüft werden.

$^1/_{10}$-norm. Lösung titriert wird, so gibt die Zahl der Kubikcentimeter der zum Titrieren benutzen Lösung, dividiert durch 100, sogleich die angenäherte äquivalente Normalität der gefrierenden Lösung. Zur Erzielung der grössten Genauigkeit ist es notwendig, die Kontraktion des Glases und der Lösung bei der niedrigen Temperatur in Betracht zu ziehen; für angenäherte Resultate sind jedoch diese Komplikationen unnötig. Mit Hilfe dieser sehr einfachen Methode ist es leicht, eine Erniedrigung eines halben Grades innerhalb eines halben Prozents seines wahren Wertes zu erhalten.

Wenn man ein bis auf weniger als $^1/_{1000}{}^0$ genaues Resultat zu erhalten wünscht, so müssen in jeder Hinsicht grössere Vorsichtsmassregeln angewandt werden. Das Thermometer muss auf die niedere Temperatur vorgekühlt werden, indem man es für Stunden ja Tage in schmelzendes Eis steckt, damit das langsame Ansteigen des Nullpunkts, das durch die langsame Anpassung der innern Teile des Glases bewirkt wird, aufgehört hat. Der Atmosphärendruck und die Höhe der Flüssigkeit müssen sorgfältig beobachtet werden, da die Kugel kompressibel ist. Das Thermometer muss genau nach der internationalen Wasserstoffskala kalibriert werden. Zufuhr und Abfuhr von Wärme müssen auf ein Minimum reduziert sein, und es muss reines Eis verwandt werden. Kein Thermometer kann je ein genaues Ablesen der Temperatur gestatten, das nicht für einige Minuten konstant ist, denn das Thermometer besitzt Wärmekapazität, und seine Temperatur muss deshalb unvermeidlich hinter der seiner wechselnden Umgebung zurückbleiben[1]).

Das Zu- und Abströmen von Wärme kann leicht verhindert werden, indem man das Experimentiergefäss in eine Mischung hinein taucht, welche bis auf wenige Hundertstelgrade dieselbe Temperatur besitzt, wie die, welche im Innern besteht. Eine derartige Mischung wird sehr leicht aus zerstossenem Eis und geringen Mengen irgend eines löslichen Salzes[2]) hergestellt, das in gelöstem Zustande zugefügt wird, bis ein Hilfsthermometer, das in Zehntelgrade geteilt ist, eine genügende Annäherung an die gewünschte Temperatur anzeigt. Ein Luftmantel, wie er im Beckmannschen Apparat gebraucht wird, ist von Nutzen, wenn er ganz in das Bad eingetaucht werden kann, wenn er jedoch die Konvektion warmer Luft begünstigt, so bringt derselbe mehr Nachteil als Vorteil. Ein Dewarsches Gefäss mag ganz zweckmässig sein. Für Resultate von grösster Genauigkeit müssen die Gefässe alle gross sein. Wenn diese

[1]) Dieser Fehler kompliziert sehr die Korrektion für Abkühlung bei kalorimetrischen Untersuchungen, wird aber dennoch meist nicht berücksichtigt.

[2]) Nernst und Abegg, loc. cit.

Massregeln beachtet werden, so wird fast jede Form des Apparats gute Resultate geben.

Die Bestimmungen, welche weiter unten mitgeteilt sind, wurden wie folgt ausgeführt:

Ein Jenaer Kolben, von etwas mehr als einem Liter Inhalt, war mit einem dreifach durchlochten Gummistopfen versehen. Durch ein Loch steckt man das Thermometer so, dass es vom Boden mindestens einen Abstand von 1 cm hat, durch das andere eine kurze dünne Trichterröhre zur Einführung der Salzlösung, und durch das dritte eine kurze, genügend weite Glasröhre, um den langen Hals einer 20 ccm Pipette hindurch stecken zu können. Diese Pipette wurde zum Herausnehmen von Portionen der Flüssigkeit benutzt, ihre Spitze liess man immer mehrere Minuten im Eis, und die Flüssigkeit, die sich in ihr befand, wurde immer hinausgetrieben bevor die Pipette durch Saugen gefüllt wurde. Wenn der Kolben keinen weiten Hals hat, muss der Pipettenhals wenig unterhalb der Kugel gebogen werden, sonst kollidiert die Kugel mit der herausragenden Thermometerröhre.

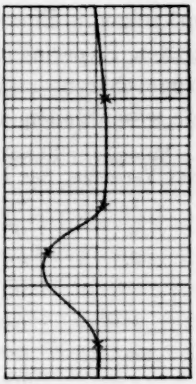
Während eines Experiments war der Kolben um etwas mehr als zur Hälfte mit sorgfältig gewaschenem, zerschlagenem Eis gefüllt und enthielt zu Anfang so viel Eiswasser, dass es ungefähr 1 cm über die Thermometerkugel reichte, eine Menge, die eine leichte und freie Bewegung der Eisstücke ermöglicht. Der Kolben wurde dann in ein grosses Bad von gleich zerstossenem Eis getaucht, in Baumwolle oder Tuch gepackt und mit der herausragenden Thermometerröhre 24 Stunden lang stehengelassen. Während dieser Zeit stieg der willkürliche Nullpunkt von dem Minimalwert 3·805° auf 3·820°, wo er unumschränkt blieb, solange der Druck auf die Kugel sich nicht änderte. War der Nullpunkt bestimmt, so wurden nacheinander Portionen einer Lösung von Kaliumchlorid zugegeben und die entsprechenden Stellungen des Quecksilberthermometers nach geeignetem Schütteln und Warten abgelesen. Der Inhalt des Kolbens wurde leicht gemischt, indem man letztern aus dem Eisbade nahm und in rotierende Bewegung versetzte. Wie schon mitgeteilt, wurde das Eisbad mit einer nahezu isotonischen Lösung versehen, indem man damit eine verdünnte Salzlösung vermischte, bis ein Hilfsthermometer nahezu dieselbe Depression im Aussenbad anzeigte, wie die, welche das genaue Thermometer im Kolben aufwies. Konstanz wurde gewöhnlich innerhalb drei oder vier Minuten nach der Einführung der gelösten Substanz erreicht. Die folgeweise Änderung der Konzentration kann sehr passend durch successives Hinzufügen von Lösung, die dasselbe Volumen hat wie das durch die Pipette entfernte,

erreicht werden. Wenn die Lösung vor ihrer Einführung gekühlt worden ist, wird die Eismenge nahezu konstant bleiben, obwohl kaum konstant genug, um eine Analyse der Lösung überflüssig zu machen.

Das Thermometer, welches für die Untersuchungen gebraucht wurde, war ein Thermometer nach Beckmann. Es war von F. O. R. Goetze im Jahre 1895 verfertigt und in Hundertstelgrade geteilt. Um über den Wert seiner Graduierung sicher zu sein, wurde es mit dem Baudin-Thermometer 15275 verglichen, das mit grösster Genauigkeit vom „Bureau international des Poids et Mesures" zu diesem Zwecke hergestellt und kalibriert worden war. Folgende Tabelle und beigefügtes Diagramm geben die Resultate wieder, welche erhalten wurden, nachdem beide Thermometer für lange Zeit im Eis geblieben waren. Das Bad, in dem sie verglichen wurden, bestand aus sorgfältig geschützten und umgerührten Eisstücken, die sich in einer verdünnten Salzlösung von geeigneter Konzentration befanden. Die Ablesungen wurden mit einem genauen Genfer Mikroskop-Mikrometer gemacht.

Korrektion, die am *Beckmann*-Thermometer anzubringen ist

$-0{\cdot}01°$ $+0{\cdot}01°$



Beckmann-Thermometer	Vergleichsthermometer (korrigiert)
3·820°	+ 0·107°
3·817	+ 0·104
3·718	+ 0·004
3·604	— 0·110
3·559	— 0·148
3·456	— 0·257
3·100	— 0·617

Die Tabelle wurde verifiziert indem man die Länge einer Quecksilbersäule an verschiedenen Stellen mass. Die Messung ergab eine enge Stelle in der Röhre, zwischen 3·60 und 3·50°; immerhin ist diese Frage der Kalibrierung die grösste Schwierigkeit der ganzen Sache. Ihre Wichtigkeit ist so gross, dass sie die vorliegende Arbeit mehr zu einer vorläufigen als abgeschlossenen macht. Nach der beschriebenen Methode ist es nicht schwierig, einen hohen Grad der Konstanz in den Thermometerablesungen zu erreichen, jedoch ist es ein weit schwierigeres Problem, die wahre Temperatur aus diesen Ablesungen zu bestimmen. Das Thermometer liess man während der Reihe der Versuche nicht warm werden, wegen der Befürchtung, dass sich die angenommene Struktur des kalten Glases verändern könnte. Die Korrektion für den herausragenden Quecksilberfaden wurde eliminiert durch Konstanz der Versuchsbedingungen. Um den Vergleich mit den Resultaten anderer Forscher zu erleichtern, wählte man als Versuchssubstanz Kaliumchlorid,

da jene dieses fast immer als eine ihrer Versuchssubstanzen angewendet haben. Das verwandte Präparat war durch Chlorwasserstoffsäure aus einer reinen Lösung ausgefällt und vollständig getrocknet worden. Die Menge in den verschiedenen Lösungen wurde durch eine modifizierte Form der Volhardschen Methode bestimmt, indem man den Überschuss von Normalsilbernitrat mit Rhodanid titrierte, nachdem man das ausgefallene Silberchlorid abfiltriert hatte, welches sonst die Reaktion durch seine Löslichkeit stört. Die Lösungen waren einfach durch reines geschmolzenes Chlorkalium eingestellt. Da die Lösungen $^1/_5$-normal und die Instrumente genau[1]) waren, so gibt die Ablesung des Silbernitratvolums dividiert durch 100, sofort die Normalität der gefrierenden Lösung.

Unten ist eine Tabelle der Daten und Resultate gegeben, welche genügen werden, um die zufriedenstellende Konstanz der Ablesungen zu zeigen. Eine Stunde verstrich sowohl zwischen dem ersten und dritten Experiment als auch zwischen dem achten und zehnten. Der Atmosphären- und hydrostatische Druck auf die Thermometerkugel war im wesentlichen konstant.

Nummer des Versuchs	Konzentration der Lösung	Beobachtete Depression	Korrigierte Depression	Molare Depression
1.	0·1256	0·433		
2.	0·1261	0·433	0·433°	3·42
3.	0·1258	0·432		
	0·1258	0·433		
4.	0·0944	0·330		
5.	0·0944	0·330	0·328°	3·48
	0·0944	0·330		
6.	0·0386	0·136		
7.	0·0388	0·136	0·137°	3·52
	0·0387	0·136		
8.	0·0311	0·112		
9.	0·0309	0·111	0·112°	3·59
10.	0·0307	0·111		
	0·0309	0·111		

Die Resultate sind nahezu übereinstimmend mit denen anderer Forscher, die mehr Mühe aufwanden, als dies im vorliegenden Falle geschah. Zum Beispiel fand Abegg für die Konzentrationen 0·0469 und 0·0354 die molaren Depressionen 3·50 und 3·47. Diese Resultate sind nur um weniges niedriger als die oben gegebenen.

[1]) Die wichtigste Bürette, welche für das Silbernitrat bestimmt war, war ungewöhnlich eng in der Rohrweite und Graduierung. Letztere war nach sorgfältiger Kalibrierung durch den Autor selbst erfolgt.

Da das Studium eines einzelnen Elektrolyten eine unzureichende Basis für ausgedehnte theoretische Folgerungen liefert, besonders wenn die mögliche Ungenauigkeit des Thermometers einen grössern Fehler bedingen kann, so mag es am Platze sein, diese molaren Depressionen mit denen aus der Leitfähigkeit berechneten zu vergleichen. Um diese Vergleichung zu machen, wäre es notwendig, die mittlere Depression, welche durch einen Nichtelektrolyten verursacht wird, mit derselben Genauigkeit zu kennen. Vorläufig ist der vorliegende Wert 1·86, der aus dem Mittel vieler früherer Untersuchungen abgeleitet ist, genügend genau. Auf dieser Grundlage betragen die Dissociationsgrade der vier Lösungen, deren Depressionen oben mitgeteilt sind, resp. 0·84, 0·87, 0·89 und 0·93. Die genauesten Daten, welche die elektrolytische Leitfähigkeit von wässrigen Lösungen betreffen, sind vielleicht die von Kohlrausch und Maltby[1]); jedoch sind diese im vorliegenden Fall nicht anwendbar, da die angewandte Temperatur 18°, nicht 0° betrug. Diesen nahe kommt die Arbeit von Whetham[2]), welcher mit grosser Sorgfalt bei der geforderten Temperatur arbeitete. Er fand, dass die äquivalente Leitfähigkeit von Kaliumchlorid 75·2 betrug, wenn es auf 33 Liter pro Mol verdünnt war, und dass sie ein Maximum von 80·7 erreichte, wenn die Verdünnung 2000 Liter betrug. Dies führt zu dem Wert 0·93 für den Dissociationsgrad der eben erwähnten Lösung, einem Werte, der im wesentlichen dem letzten, im vorhergehenden Paragraphen erwähnten, entspricht. Die Arbeit von Déguisne bei 2° ergibt im wesentlichen den gleichen Wert wie die Versuche von Whetham (Inaug.-Dissert. Strassburg 1895). Unglücklicherweise hat Déguisne seine Messungen nicht mitgeteilt, sondern in quadratische Gleichungen versteckt.

Die Übereinstimmung zwischen diesen Resultaten (0·93 sowohl nach der Depression des Gefrierpunkts und der elektrischen Leitfähigkeit) ist grösser, als man nach den möglichen Fehlern der verglichenen Resultate erwarten sollte. Soweit als die Untersuchung reicht, bedeutet sie eine Genugtuung für den Anhänger der modernen Lösungstheorie. Indessen müssen weit mehr vergleichbare Resultate mit andern Substanzen erhalten werden, bevor die Angelegenheit definitiv erledigt ist. Frühere Forscher haben eine Übereinstimmung gefunden, welche möglicherweise zufällig war, indem sie molare Gefrierpunktsdepressionen verglichen, welche leicht etwas zu klein ausgefallen sein können, mit Leitfähigkeitswerten, die sie bei verschiedenen Temperaturen erhielten.

[1]) Wissenschaftl. Abhandl. der physik.-techn. Reichsanstalt **3**, 157 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **33**, 344 (1900).

Die Konstanz der auf diesem Wege aus Mischungen von Eis mit verdünnten Lösungen erhaltenen Thermometerablesungen legt einem den Gedanken nahe, solche Mischungen als ein Mittel zum Kalibrieren von Thermometern unterhalb 0° zu benutzen. Wenn eine Kurve aufgestellt worden ist, welche genau die Normalität der Lösung mit der entsprechenden Gefrierpunktsdepression angibt, so brauchte man nur, um den Fehler eines gegebenen Punktes der Thermometerskala zu bestimmen, das Thermometer in reines Eis zu stecken und dann unter Rühren einen wachsenden Betrag der Normallösung in das Eis einzutragen, bis der gesuchte Punkt der Skala erreicht und konstant wäre. Eine Analyse der gemengten Lösung unter Benutzung der Kurve würde dann sofort die Temperatur geben, welche das Thermometer anzeigen sollte, und daraus den Fehler des gegebenen Punktes auf der Skala. Chlorwasserstoffsäure würde die geeignetste Substanz für diesen Zweck sein, da sie leicht rein dargestellt und volumetrisch auf verschiedenen Wegen bestimmt werden kann.

Solch ein Mittel, Thermometer zu kalibrieren würde ebenso exakt sein als ein anderes, denn nach der Phasenregel müssten bei zwei Bestandteilen vier Bedingungen fixiert sein, um einen Punkt zu bestimmen. Im vorliegenden Fall sind die vier Bedingungen zwei Phasen, Druck und die Konzentration der gelösten Substanz. Die Erfahrung, welche in den oben erwähnten Versuchen gesammelt wurde, scheint anzuzeigen, dass diese Methode praktisch ausführbar und theoretisch einwandfrei ist; in naher Zukunft werden hier einige genaue Daten mitgeteilt, die den wahren Verlauf einiger solcher Kurven enthalten.

Ausserdem wird es meine Aufgabe sein, mit Hilfe der neuen Methode eine Zahl von Elektrolyten und Nichtelektrolyten mit jeder möglichen Genauigkeit zu untersuchen. Hierzu soll ein Platinwiderstandsthermometer verwandt werden.

Zusammenfassung.

Es ist festgestellt, dass in Gegenwart von viel Eis das Gleichgewicht, das den Gefrierpunkt von Lösungen betrifft, sich mit grosser Geschwindigkeit einstellt. Verschiedene Formen von Apparaten sind vorgeschlagen, und die mitgeteilten Resultate zeigen, dass der Plan praktisch ausführbar ist. Die Genauigkeit scheint so gross zu sein, dass die Methode zur Kalibrierung von Thermometern benutzt werden kann. Die wenigen Daten befinden sich in Übereinstimmung mit der Hypothese der Ionisation.

Über die Hydrolyse der Trisaccharide durch verdünnte Säuren.

Von

Alfred Wogrinz.

Wegscheider hat in einer grössern theoretischen Abhandlung ein allgemeines Schema für Geschwindigkeitsgleichungen gegeben, das alle Arten von Reaktionen im homogenen System umfasst[1]; er hat dann von diesen Aufstellungen aus eine Reihe rechnerischer Fragen gelöst, die schliesslich ihre scharfsinnige Verwertung am Problem der Umlagerung des Cinchonins durch Halogenwasserstoffsäuren finden.

Kompliziertere Fälle der chemischen Kinetik, wie Reaktionen mit Folgewirkungen u. s. w., waren bis jetzt selten Gegenstand des Studiums — die dabei sich ergebenden Differentialgleichungen sind aber auch meist nicht leicht zu lösen, und ebenso mag die experimentelle Behandlung oft schwierig sein.

Ein hübsches Beispiel einer Reaktion mit Folgewirkungen hat Knoblauch untersucht, nämlich die Verseifung des neutralen Bernsteinsäureäthylesters[2]; — den mathematischen Ansatz hat Ostwald gegeben[3].

Besonders interessante Fälle von Folgewirkungen, eventuell kombiniert mit Nebenwirkungen, scheinen mir nun in der Spaltung der Polysaccharide durch verdünnte Säuren — analog der Inversion des Rohrzuckers — vorzuliegen; allerdings dürfte mit Aussicht auf experimentellen Erfolg zunächst nur die Hydrolyse der Trisaccharide in Angriff genommen werden können.

Leider war es mir noch nicht möglich, die Arbeiten im Laboratorium zu Ende zu bringen, ich möchte daher vorläufig zur Wahrung des Arbeitsgebietes die formalen Betrachtungen vorlegen.

Es sollen die Gleichungen für Trisaccharide aufgestellt werden. Der allgemeinste Fall ist der, dass die vollständig verlaufende Hydrolyse zu drei verschiedenen Monosacchariden führt. Es finden Folge- und Nebenwirkungen statt, Gegenreaktionen sind ausgeschlossen.

---

[1]) Sitzungsberichte der kaiserl. Akad. der Wissensch. Wien; mathem. naturw. Klasse **109,** Abt. IIa, Juni 1900; auch abgedruckt in Dieser Zeitschr. **35,** 513 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **26,** 96 (1898).

[3]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^2.

Wir erhalten folgendes Reaktionsbild:

$$\begin{aligned} M_3 &\rightarrow M_{21} + M_{13} & M_3 &\rightarrow M_{22} + M_{11} \\ M_{21} &\rightarrow M_{11} + M_{12} & M_{22} &\rightarrow M_{12} + M_{13}, \end{aligned} \tag{1}$$

wenn wir mit M_3 das Mol des Trisaccharids bezeichnen und $M_2 \ldots$, sowie $M_1 \ldots$ die Mole der Biosen und Monosen nennen. Die Differentialgleichungen können aus diesem Schema nach Wegscheider[1]) abgeleitet, aber auch leicht ohne weiteres angegeben werden:

$$\frac{\partial x_3}{\partial d} = [k_{31} + k_{32}][A - x_3], \tag{2}$$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial x_{21}}{\partial \vartheta} = k_{32}[A - x_3] - k_{21} x_{21}, \\ \dfrac{\partial x_{22}}{\partial \vartheta} = k_{31}[A - x_3] - k_{22} x_{22}, \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial x_{11}}{\partial \vartheta} = k_{31}[A - x_3] + k_{21} x_{21}, \\ \dfrac{\partial x_{12}}{\partial \vartheta} = k_{21} x_{21} + k_{22} x_{22}, \\ \dfrac{\partial x_{13}}{\partial \vartheta} = k_{32}[A - x_3] + k_{22} x_{22}. \end{cases}$$

x_3 bedeutet die bereits umgesetzte Menge der Triose, deren Anfangskonzentration A war; $x_2 \ldots$ und $x_1 \ldots$ sind die momentanen Konzentrationen der Mono- und Disaccharide, k die Geschwindigkeitskoeffzienten, Funktionen der Säurekonzentration und Temperatur; die Wahl der Indizes bei den M in (1), sowie den x und k in (2) dürfte einleuchtend sein. Die Integrale lauten:

$$x_3 = \frac{A[e^{(k_{31} + k_{32})\vartheta} - 1]}{e^{(k_{31} + k_{32})\vartheta}}, \tag{3}$$

$$\begin{cases} x_{21} = \dfrac{k_{32} A}{k_{21} - k_{32}} \left[\dfrac{1}{e^{k_{32}\vartheta}} - \dfrac{1}{e^{k_{21}\vartheta}}\right], \\ x_{22} = \dfrac{k_{31} A}{k_{22} - k_{31}} \left[\dfrac{1}{e^{k_{31}\vartheta}} - \dfrac{1}{e^{k_{22}\vartheta}}\right], \end{cases}$$

$$\begin{cases} x_{11} = A\left[3 - \dfrac{1}{e^{k_{31}\vartheta}} + \dfrac{k_{32}}{e^{k_{21}\vartheta}} - \dfrac{k_{21}}{e^{k_{32}\vartheta}}\right], \\ x_{12} = \dfrac{A}{k_{21} - k_{32}} \left[\dfrac{k_{32}}{e^{k_{21}\vartheta}} - \dfrac{k_{21}}{e^{k_{32}\vartheta}}\right] + \dfrac{A}{k_{22} - k_{31}} \left[\dfrac{k_{31}}{e^{k_{22}\vartheta}} - \dfrac{k_{22}}{e^{k_{31}\vartheta}}\right], \\ x_{13} = A\left[3 - \dfrac{1}{e^{k_{32}\vartheta}} + \dfrac{k_{31}}{e^{k_{22}\vartheta}} - \dfrac{k_{22}}{e^{k_{31}\vartheta}}\right]. \end{cases}$$

[1]) Loc. cit. S. 514.

Die $x_2 \ldots$ ergeben sich nach einer der Methoden zur Lösung der Gleichung:

$$\frac{dy}{dx} + Cx = \varphi(x);$$

man findet bekanntlich:

$$y = e^{-Cx}\left[\int \varphi(x) e^{Cx} dx + \text{Konst.}\right].$$

Die Bestimmung von x_3 und der $x_1 \ldots$ ist klar.

Auf eine spezielle Möglichkeit des allgemeinen Beispiels möchte ich noch hinweisen. Nach den Beobachtungen scheint der Zerfall der Trisaccharide tatsächlich so stattzufinden, dass zunächst Hydrolyse an nur einer bestimmten Stelle unter Bildung äquivalenter Mengen einer Monose und Biose eintritt; letztere zerfällt dann weiter in zwei — von dem erst entstandenen eventuell verschiedene — Monosaccharide.

Wir haben dann nur ein M_2 und x_2, jedoch möglicherweise noch immer drei $x_1 \ldots$:

$$\begin{aligned} M_3 &\rightarrow M_2 + M_{11} \\ M_2 &\rightarrow M_{12} + M_{13}. \end{aligned} \tag{4}$$

Die Integrale der leicht zu modifizierenden Differentialgleichungen (2) sind:

$$x_3 = \frac{A[e^{k_3 \vartheta} - 1]}{e^{k_3 \vartheta}}, \tag{5}$$

$$x_2 = \frac{A k_3}{k_2 - k_3}\left[\frac{1}{e^{k_3 \vartheta}} - \frac{1}{e^{k_2 \vartheta}}\right].$$

Die $x_1 \ldots$ werden am besten aus einfachen Relationen ermittelt, die zwischen ihnen und dem x_2 und x_3 bestehen. Sind alle drei Monosen verschieden, dann erhalten wir:

$$x_{11} = x_3, \quad \text{somit:} \quad \frac{A[e^{k_3 \vartheta} - 1]}{e^{k_3 \vartheta}}, \tag{5a}$$

$$\begin{aligned} x_{12} &= x_{13}, \\ &= x_3 - x_2, \quad \text{also:} \quad \frac{A}{k_2 - k_3}\left[\frac{k_3}{e^{k_3 \vartheta}} - \frac{k_2}{e^{k_2 \vartheta}}\right] + A. \end{aligned}$$

Treten drei gleiche Monosaccharide auf, so besteht die Beziehung:

$$x_1 = 3x_3 - 2x_2. \tag{5b}$$

Nehmen wir nun an, alle drei Monosen seien verschieden, und wir besitzen eine Reaktion, die jeder von ihnen, sowie auch dem Di- und Trisaccharid in spezifischem Grade eigen sei — etwa die Drehung der Polarisationsebene. Wir können dann folgende Gleichung aufstellen, die wohl keiner Erörterung bedarf:

$$R_\vartheta = [A - x_3]r_3 + x_2 r_2 + x_{11} r_{11} + x_{12} r_{12} + x_{13} r_{13}. \tag{6}$$

Die r sind die bekannten spezifischen Drehungsvermögen der M_3, M_2, $M_1 \ldots$

R_ϑ bezeichnet die zur Zeit ϑ beobachtete resultierende Ablenkung. Unter Zuziehung der Relationen aus (5a) schreiben wir:

$$R_\vartheta = C - C_1\xi_1 + C_2\xi_2, \tag{6a}$$

worin:

$$C = Ar_3 + C_1,$$
$$C_1 = A[r_{11} + r_{12} + r_{13} - r_3],$$
$$C_2 = A[r_2 - r_{12} - r_{13}],$$
$$\xi_1 = \frac{1}{e^{k_2\vartheta}},$$
$$\xi_2 = \frac{x_2}{A}$$

bedeuten.

$$R_{\vartheta'} = C + \xi_1' C_1 + \xi_2' C_2$$

und zwischen den ξ' und ξ finden wir die Beziehung:

$$\xi' = \xi \frac{1}{e^{(\vartheta' - \vartheta)}}. \tag{7}$$

(1) und (2) stellen den Spezialfall für $n = 3$ des Formelsystems dar, welches den Reaktionsverlauf bei dem in n Monosen zerfallenden Polysaccharid beschreibt. Der Gleichungskomplex ist sehr kompliziert und wenig übersichtlich; ich kann unterlassen, ihn anzugeben; — man sieht leicht ein, dass alle vorkommenden Integrationen, bis auf die für $\frac{\delta x_n}{\delta \vartheta}$ und $\frac{\delta x_{1\ldots}}{\delta \vartheta}$, nach dem Schema zur Lösung von:

$$\frac{dy}{dx} + Cx = \varphi(x)$$

ohne Schwierigkeit durchführbar sind.

Beiträge zur direkten Messung von Überführungszahlen.

Von

R. B. Denison.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Das Problem der direkten Messung von Ionengeschwindigkeiten und die sich daraus ergebenden Überführungszahlen hat grosses Interesse erregt, seitdem O. Lodge im Jahre 1886 die Resultate seiner Forschungen auf diesem Gebiete veröffentlicht hat[1]). Er bestimmte das Fortschreiten der durch einen elektrischen Strom bewegten Ionen an dem Fortschreiten der Farbenänderung, welche sie in einem zugesetzten Indikator hervorriefen, oder an dem Fortschreiten einer leichten Fällung, welche beim Zusammentreffen dieser Ionen mit einem Salze eintrat.

Um etwaige Störungen durch Herabfallen des gebildeten Niederschlages oder durch Vermischen der Lösungen infolge ihrer verschieden spezifischen Gewichte zu vermeiden, bediente er sich auf Anregung J. J. Thomsons eines Mediums aus Gallert, das in einem horizontalen Rohr enthalten war. Obwohl die Gelatine eine sehr grosse innere Reibung hat, verlangsamt sie die Ionengeschwindigkeiten nur sehr wenig. Der nächste, welcher dieses Problem in Angriff nahm, war Whetham, der Messungen an Salzen ausgeführt hat, welche sowohl in Gelatine wie auch in Wasser gelöst waren[2]). Er hat darauf hingewiesen, dass die von Lodge gemachte Annahme über das Potentialgefälle unrichtig sei. Wenn wir nämlich ein 40 cm langes, mit einem Elektrolyten gefülltes Rohr haben, an dessen Enden eine Potentialdifferenz von 40 Volt herrscht, so dürfen wir ein Potentialgefälle von einem Volt pro cm nur dann annehmen, wenn das Rohr durch seine ganze Länge hindurch denselben spezifischen Widerstand oder mit andern Worten dieselbe Leitfähigkeit besitzt. Unter Beobachtung dieser Bedingung, dass die Leitfähigkeit und deshalb auch die das Potentialgefälle im Rohre überall gleich sein muss, erhalten wir nach

[1]) Brit. Assoc. Reports 1886, 389.

[2]) Phil. Trans. 1893 A, 337; 1895 A, 507.

dieser Methode Überführungszahlen, welche mit den von Hittorf gefundenen vergleichbar sind.

Whetham benutzte ein vertikales Rohr und vermied Störungen durch Verschiedenheit des spezifischen Gewichts dadurch, dass er die spezifisch leichtere Flüssigkeit auf die andere schichtete. Whetham hat nicht direkt Überführungszahlen, sondern einzelne absolute Ionengeschwindigkeiten gemessen. Er hat aber nur das Fortschreiten einer Grenze verfolgt, und zwar eine solche zwischen zwei Flüssigkeiten, welche ein Ion gemeinsam hatten.

Die beiden andern Ionen unterschieden sich durch ihre Farbe, damit die Grenze zwischen ihnen leicht beobachtet werden konnte. Ausserdem mussten die beiden Flüssigkeiten so gewählt werden, dass sie ziemlich gleichen elektrischen Widerstand hatten, damit das Potentialgefälle in allen Teilen des Rohres dasselbe war. Dies alles schränkte die Auswahl der Salzpaare sehr ein.

Masson[1]) hat die Bedingungen genau erörtert, unter welchen richtige vergleichbare Werte für Ionengeschwindigkeiten durch direkte Messung erhalten werden. Zu seinen Versuchen benutzte er ein horizontales Rohr und nahm Gelatine als Medium. Die Form seines Apparates ist wesentlich dieselbe wie bei Lodge. Er hat aber genau eingesehen, unter welchen Bedingungen man richtige Resultate bekommt. Er hat zu gleicher Zeit das Fortschreiten zweier Grenzen beobachtet und daraus die Ionengeschwindigkeit und Überführungszahlen berechnet. Die beiden Nachteile dieser Methode, das Verwenden von Gelatine und von gefärbten Indikatoren, durch welches die Wahl von Elektrolyten so beschränkt wird, hat Steele[2]) in vortrefflicher Weise zu umgehen verstanden, indem er mit wässrigen Lösungen arbeitete und die Grenzen zwischen den Ionen mit Hilfe der Verschiedenheit der Brechungsvermögen der Lösungen an beiden Seiten der Grenze beobachtete. Die Verwendung gefärbter Indikatoren ist bei dieser Methode nicht erforderlich, und daher ermöglicht sie die Messung der verschiedensten Salze.

Abegg und Gaus[3]) haben kurz darauf auf eine Fehlerquelle in der Steeleschen Methode hingedeutet, welche nämlich in der Kataphorese oder elektrischen Endosmose besteht, und wodurch die gesamte in einem Rohre sich befindliche Lösung durch den elektrischen Strom in einer oder der andern Richtung bewegt wird. Sie haben die Über-

[1]) Phil. Trans. 1899 A, 331. — Diese Zeitschr. **29,** 501 (1899).
[2]) Phil. Trans. 198 A, 105 (1902). — Diese Zeitschr. **40,** 689 (1902).
[3]) Diese Zeitschr. **40,** 737 (1902).

führungszahl für $^1/_2$-norm. *KCl* unter Berücksichtigung der Kataphorese bestimmt und für *Cl* den Wert 0·508 erhalten, nachdem vorher Steele den Wert 0·490 und Masson 0·495 in vorzüglicher Konstanz gefunden hatte. Diese Korrektion ist an und für sich allerdings nicht sehr gross, macht aber das *Cl*-Ion zu dem schneller wandernden im Vergleich zu dem *K*-Ion, wie es Kohlrausch gefunden hatte, während die Steeleschen und Massonschen Zahlen das Gegenteil erweisen.

Die mathematische Theorie der Existenz einer stabilen Grenze zwischen Ionen war inzwischen von Kohlrausch[1]) und Weber[2]) ausgearbeitet worden. Im grossen und ganzen sind sie zu denselben Schlüssen gekommen wie Masson.

Zwei Faktoren müssen aber noch von der Theorie in Betracht gezogen werden, nämlich:

1. Der Einfluss der angewendeten Spannung auf die Stabilität der Grenzen.

2. Der Einfluss der Anwesenheit komplexer Ionen in der Nähe der Grenzen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, die Art und Weise der Kataphorese und ihre Wirkung auf die Überführungszahl verschiedener Salze in wässriger und in gelatinierter Lösung zu untersuchen, und wenn möglich, den Unterschied zwischen den Steeleschen Zahlen in Wasser und den Massonschen in Gelatine aufzuklären.

Der benutzte Apparat bestand wesentlich aus einem vierschenkeligen Rohr in Gestalt eines doppelten *T* (siehe Fig. 1), welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt, und zwei Elektrodenkammern, worin sich das die Indikatorionen enthaltende Gelee befand.

Da die Gewinnung brauchbarer Grenzen manchmal mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden ist, gebe ich im folgenden eine genaue Beschreibung des Apparates und der Versuchsbedingungen, um die Wiederholung der geschilderten Versuche zu erleichtern.

Der mittlere Teil *A* des Apparates der den zu untersuchenden Elektrolyten enthält, besteht aus vier etwa 7 cm langen Glasröhren, die an ein etwa 5 cm langes Rohr von ungefähr 1 cm Weite angeschmolzen sind. Dieses kurze Stück ist deshalb breiter als die andern, damit, falls der Strom durch diesen Teil hindurchgeht, der Hauptpotentialabfall in den Schenkeln stattfindet und nicht in diesem kurzen Teil, wo nichts gemessen wird.

[1]) Wied. Ann. **62**, 209 (1899).

[2]) Sitzungsberichte der königl. Akad. d. Wiss. Berlin 1897, 936.

Die Röhren 1, 2, 3, 4 sind im allgemeinen von verschiedenem Durchmesser, aber zwei davon haben annähernd denselben Querschnitt. Es ist sorgfältig darauf zu achten, dass diese Röhren überall gleichen Querschnitt besitzen. Jedes Rohr wird zunächst gegen eine der Korrektionsröhren GG kalibriert. Die umgekehrten Verhältnisse zwischen den verschiedenen Rohrdurchmessern sind in Tabelle 1 angegeben.

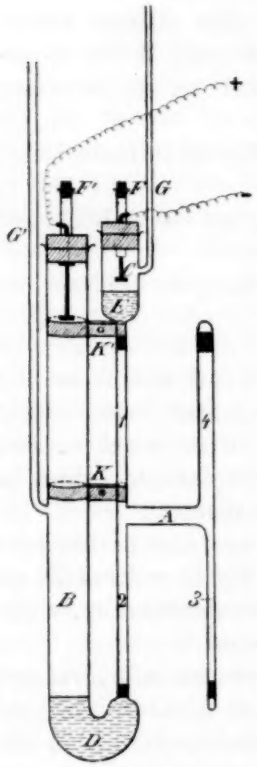


Fig 1.

Die benutzten Elektrodenkammern hatten verschiedene Gestalt, je nachdem der Mittelelektrolyt spezifisch leichter oder schwerer als der Indikator war. War er leichter, so wurde die Form C benutzt, im andern Falle die Form B. A, B, und C wurden mittels Klammern KK' zusammengehalten. Zur Ausführung eines Versuchs wird präparierte Gelatine geschmolzen und in die Röhren C und B hineingegossen, welche dann so lange in kaltes Wasser eingesenkt werden, bis die Gelees erstarrt sind.

Die Elektrodenflüssigkeiten sind Lösungen von Kupfersalzen, und zwar an der Anode $CuSO_4$ und an der Kathode $CuAc_2$.

Die Elektroden bestehen aus starkem Kupferdraht, damit keine Gasentwicklung stattfindet. Die Elektrodengefässe werden folgenderweise verschlossen. Durch einen gewöhnlichen Gummistopfen geht ein Glasrohr von ca. 4 mm Weite, in dessen Wand ein sehr kleines Stück Platindraht eingeschmolzen ist. An beiden Enden dieses Platindrahtes ist Kupferdraht geschweisst. Damit das Platin mit der Lösung nicht in Berührung gerät, was zu Gasentwicklung Anlass geben könnte, wurde die Schweissungsstelle gleich an die Oberfläche des Rohres gelegt. Das eine Ende des Kupferdrahts wird in eine Spirale zusammengewickelt und dient als eigentliche Elektrode, während das andere Ende als Verbindungsdraht fungiert. Durch diese Anordnung vermeidet man Gasentwicklung an den Elektroden. Über das Ende des Glasrohres wird ein Stück Gummischlauch mit Quetschhahn versehen, gezogen, damit man leicht das Niveau der Flüssigkeit in den Korrektionsröhren regulieren kann.

Der mittlere Teil A des Apparates wurde dann mit der zu unter-

suchenden Lösung gefüllt. Falls beide Indikatoren leichter waren als der Mittelelektrolyt, wurden zwei Gelee enthaltende Elektrodengefässe von der Form C mittels kleiner Stücke Gummischlauch mit A verbunden. Wenn, was häufig vorkommt, der Kationenindikator schwerer als der Mittelelektrolyt ist, so wird das verbindende Stück Gummischlauch an D befestigt und mit Elektrolyt gefüllt, damit beim Verbinden mit A der Kontakt nicht durch Luftblasen unterbrochen wird. Darauf werden A und D verbunden und mit Elektrolyten gefüllt. Das Anodengefäss wird dann ebenso durch Gummischlauch befestigt; A, B und C durch die Klemmen gehalten und das Ganze in ein grosses mit parallelen Glaswänden versehenes Wasserbad bis auf die Elektroden eingesenkt. Nun wurde der Stromkreis, der folgendermassen geschaltet war, geschlossen. All diese Vorbereitungen müssen schnell ausgeführt werden, damit keine Diffusion an der Grenze zwischen Gelee und Elektrolyten stattfinden kann.

In Fig. 2 stellt B die Stromquelle dar. Nach Bedarf konnte sie auf 65, 110, 170, 220 oder 285 Volt geschaltet werden. Für Messungen mit sehr gut leitenden Flüssigkeiten wurden im allgemeinen nur 110 Volt angewendet. Aber bei manchen Salzen, wo eine sehr grosse Spannung für die Stabilität der Grenze nötig ist, mussten 175 angewendet werden.

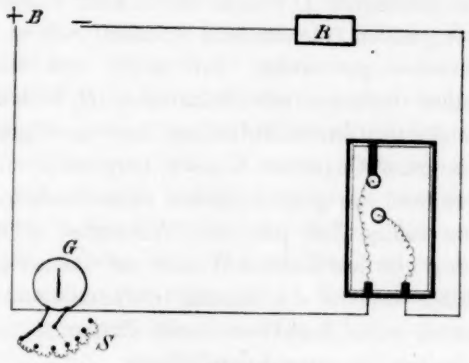


Fig. 2.

R ist ein Flüssigkeitsregulierwiderstand nach Nernst, welcher für diesen Zweck sehr bequem ist. G ist ein empfindliches Galvanometer von 108 Ohm innerem Widerstand, das zum Messen der Stromstärke dient. Da es im allgemeinen viel zu empfindlich war, wurde es in Verbindung mit den geeichten Nebenschlüssen s gebraucht. Die Zeit vom Schliessen des Stromkreises bis zum Erscheinen der Grenzen beträgt im allgemeinen etwa eine Viertelstunde. Wenn nach einer halben Stunde sich keine Grenze zeigt, so ist etwas nicht in Ordnung, und der Apparat muss auseinander genommen und der Versuch wiederholt werden.

Die Ionengrenze ist ohne optische Hilfsmittel nur schwierig zu finden. Die Erkennung wird ausserordentlich erleichtert, wenn man Licht von streifender Inzidenz benutzt, also z. B. gegen die Ruten eines

Fensters, oder gegen die Begrenzungslinie eines schwarz-weissen Feldes visiert. Da sich die Ionengrenze allmählich verschiebt und durch das Fernrohr eines Kathetometers beobachtet wird, so muss diese schwarz-weisse Begrenzungslinie auch beweglich sein. Befinden sich dann Auge, Ionengrenze und Begrenzungslinie des schwarz-weissen Feldes in annähernd gleicher Höhe, so tritt die Ionengrenze sehr scharf und deutlich hervor und kann bis auf 0·2 mm bestimmt werden. Die hierfür konstruierte Vorrichtung von Abegg[1]) wurde benutzt und hat sich gut bewährt.

Die gewöhnlichen Indikatorengelees waren 10—12%ige. Aber in manchen Fällen, z. B. bei $MgCl_2$, $LiCl$, $SrCl_2$ und im allgemeinen bei den Chloriden der Nichtalkalimetalle in grössern Konzentrationen als $^1/_2$-norm., musste man 20%ige Gelees benutzen. Die angewendete Gelatine war die reinste, die ich bekommen konnte, und wurde durch ein- bis dreitägige Diffusion in reinem Wasser von den löslichen Verunreinigungen (meistenteils Sulfaten) befreit. Die Gelees wurden folgenderweise gewonnen. Ich stellte mir zunächst ein grosses Quantum reiner Gelatine mit bekanntem H_2O-Gehalt her. Darauf wurde die Salzlösung durch Auflösung einer gewogenen Menge Salz in einem bestimmten Quantum Wasser hergestellt und mit einem abgemessenen Quantum der geschmolzenen reinen Gelatine gemischt. Das Ganze wurde nun einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und dann durch Verdünnung mit destilliertem Wasser auf das nötige Volumen gebracht. In allen Fällen stellt n die Anzahl Grammäquivalente pro Liter dar. Die Salze waren reine Kahlbaumsche Präparate, und es wurde nicht für nötig gehalten, sie umzukristallisieren.

Die weitesten der angewendeten Röhren H_4, E_4, D_4 hatten ein Lumen von etwa 6 mm Durchmesser, und die engsten D_2, H_2, E_2 von etwa 3 mm. Die Korrektionsröhren waren natürlich viel enger, damit man nicht zu grosse Ansprüche an die Genauigkeit des Kathetometers zu stellen brauchte.

Die Reduktionsfaktoren zur Umrechnung der Korrektionsröhren auf die Dimensionen der Hauptröhren wurden in der bei Abegg und Gaus angegebenen Weise ermittelt, ebenso die Weitenverhältnisse der Hauptrohre unter sich, die in der folgenden Tabelle aufgeführt sind. In den spätern Tabellen, die die experimentellen Resultate enthalten, werden die benutzten Hauptrohre, in denen die betreffenden Grenzen wanderten, stets angegeben, und daher kann man leicht ersehen, welches die Versuchsbedingungen waren.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 1011 (1901).

Tabelle 1.

A_1	:	A_2	:	A_3	:	A_4	=	1·287	: 1·27	: 1·564	: 1
B_1	:	B_2	:	B_3	:	B_4	=	1·088	: 1·05	: 1·434	: 1
C_1	:	C_2	:	C_3	:	C_4	=	1·41	: 1·368	: 1·604	: 1
D_1	:	D_2	:	D_3	:	D_4	=	1·735	: 3·33	: 3·40	: 1
E_1	:	E_2	:	E_3	:	E_4	=	1·505	: 3·33	: 3·25	: 1
H_1	:	H_2	:	H_3	:	H_4	=	1·515	: 3·40	: 3·33	: 1.

Obgleich die Theorie des Fortschreitens einer Grenze zwischen Ionen schon von den obengenannten Forschern erörtert worden ist, ist es vielleicht angebracht, wenn ich hier eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Punkte gebe, weil dadurch das Verständnis der vorliegenden Arbeit erleichtert wird.

Es muss zunächst betont werden, dass die Indikatorionen, d. h. die Anionen des im Kathodengelee enthaltenen Salzes, resp. die Kationen des im Anodengelee enthaltenen Salzes nur als Indikatorionen fungieren, und es wird gar kein Versuch gemacht, die Geschwindigkeit dieser Ionen zu messen oder zu vergleichen. Dies ist aber gerade das, was Lodge versuchte. Ein solcher Versuch ist jedoch zwecklos, da die Potentialgefälle, unter welchen diese Ionen wandern, verschieden und nicht ohne weiteres bekannt sind, für den Mittelelektrolyten ist das Potentialgefälle zwar auch unbekannt, jedoch von der einen bis zur andern Grenze gleich. Ein brauchbarer Indikator muss gewisse Bedingungen erfüllen, unter denen wohl die wichtigste die ist, dass das Indikatorion langsamer wandert, als das Ion, dessen Fortschreiten angezeigt wird: natürlich für dasselbe Potentialgefälle. Kurz, es muss eine kleinere Beweglichkeit oder spezifische Geschwindigkeit besitzen (siehe Steele und Masson loc. cit.).

Betrachten wir die Umgebung einer elektrolytisch wandernden Grenze, z. B. der Kationengrenze:

Es sei:

U' = die beobachtete Geschwindigkeit des Indikatorkations,

V' = „ „ „ des Anions in der Indikatorlösung,

U = „ „ „ „ Kations des Mittelelektrolyten,

V = „ „ „ „ gemeinsamen Anions im Mittelelektrolyten,

n' = „ Ionenkonzentration im Indikator,

n = „ „ „ Mittelelektrolyten.

Dann gilt für gleichen Strom durch alle Teile des Apparates die Gleichung:

$$n(U + V) = n'(U' + V').$$

Aber weil die Grenzgeschwindigkeit auch die Geschwindigkeit beider an jeder Seite liegenden Ionen darstellt, haben wir:

$$U = U',$$

trotzdem es sich um zwei verschiedene Kationen handelt, deren verschiedene Beweglichkeit aber durch das gleichfalls verschiedene Spannungsgefälle in gleiche Geschwindigkeit umgesetzt wird, während das auf beiden Seiten der Grenze gleiche Anion wegen des verschiedenen Spannungsgefälles die verschiedenen Geschwindigkeiten V, resp. V' erhält.

Nun ist:

$$\frac{n'}{n} = \frac{U+V}{U'+V'}$$

$$= \frac{U+V}{U} \cdot \frac{U'}{U'+V'}$$

$$= \frac{1-p'}{1-p},$$

wo p und p' die Anionenüberführungszahlen und daher $(1-p)$ und $(1-p')$ die Kationenüberführungszahlen sind.

Es ist also:

$$\frac{\text{Ionenkonzentration im Indikator}}{\text{Ionenkonzentration im Elektrolyt}} =$$

$$= \frac{\text{Überführungszahl des ungleichen Ions im Indikator}}{\text{Überführungszahl des ungleichen Ions im Elektrolyten}}.$$

Wenn wir zum Beispiel eine $NaCl$-Lösung messen mit Li als Indikator für Na, dann haben wir auf der einen Seite der Grenze $LiCl$ und auf der andern Seite $NaCl$, und ferner ist:

$$\frac{\text{Konzentration der } Li\text{-Ionen}}{\text{Konzentration der } Na\text{-Ionen}} = \frac{\text{Überführungszahl für } Li \text{ in } LiCl}{\text{Überführungszahl für } Na \text{ in } NaCl}.$$

Das Kation des Indikators muss a priori langsamer wandern für dasselbe Potentialgefälle als das Ion, dem es folgt, und daher muss die Kationenüberführungszahl des Indikators kleiner sein als die des Mittelelektrolyten. Infolge obiger Beziehung muss dann die Konzentration des Indikatorions in der der Grenze benachbarten Zone stets kleiner sein als die des vorangehenden Ions. Daher muss die Leitfähigkeit hinter der Grenze kleiner, und das Potentialgefälle grösser sein als im Mittelelektrolyten. Obwohl nun die spezifische Geschwindigkeit des Indikators kleiner ist als die des vorangehenden Ions, so wird sie unter den Versuchsbedingungen doch durch das grössere Potentialgefälle vergrössert, und zwar um gerade so viel, dass sich beide Ionen mit derselben

Geschwindigkeit bewegen, d. h., dass sich eine Ionengrenze bildet. Analog geht es an der Anionengrenze.

Denken wir uns, wir haben $NaCl$ als Mittelelektrolyten und $NaAc$ als Anionenindikator. Durch das grössere Potentialgefälle in AB werden die Ac'-Ionen mit einer solchen Geschwindigkeit getrieben, dass sie ebenso schnell wandern wie die Cl'-Ionen unter dem Einfluss des in BC herrschenden Potentialgefälles. Wenn etwa ein Ac'-Ion durch seine Trägheit die $\frac{Ac}{Cl}$-Grenze überschreiten sollte, so würde seine Geschwindigkeit verlangsamt werden, da das Potentialgefälle in BC kleiner ist als in AB. Ebenso müsste ein Cl'-Ion, wenn es im Bereich der Ac'-Ionen verweilen wollte, sofort durch das grössere Potentialgefälle über die Grenze zurückgeschleudert werden. In dieser Weise reguliert sich die Grenze von selbst. Obwohl in sehr verdünnter Lösung eine Grenze ohne Zweifel existieren wird, ist eine solche nur dann zu erkennen, wenn ein gewisser Unterschied im Brechungsvermögen auf beiden Seiten der Grenze vorhanden ist. Mit steigender Verdünnung wird natürlich dieser Unterschied allmählich kleiner, und in einer $^1/_{10}$-norm. Lösung haben wir ungefähr die äusserste Verdünnung erreicht, bei welcher diese Methode bei der einfachen Ablesungsvorrichtung für die Grenzenwanderung angewendet werden kann. Es liessen sich aber noch andere Vorrichtungen konstruieren, durch welche die Methode auf grössere Verdünnungen ausgedehnt werden könnte.

Auf den ersten Blick erscheint es nicht sofort einleuchtend, dass wir die Geschwindigkeiten der Ionen des Mittelelektrolyten direkt miteinander vergleichen können, denn das Potentialgefälle in den beiden Indikatorenflüssigkeiten ist wegen ihres innern Widerstandes voneinander verschieden. Es ist jedoch zu beachten, dass das Potentialgefälle in AB nur auf die Ac'-Ionen wirkt und nicht auf die Cl'-Ionen, während in CD nur die Li'-Ionen, aber nicht die Na'-Ionen von dem im Indikator herrschenden Potentialgefälle abhängig sind. Die Na'- und Cl'-Ionen unterliegen allein dem Potentialgefälle in BC, welches während des Versuchs im ganzen Volum BC konstant bleibt. Da also die Geschwindigkeiten des Anions und des Kations des Mittelelektrolyten durch das gleiche Potentialgefälle hervorgebracht werden, so sind sie miteinander streng vergleichbar.

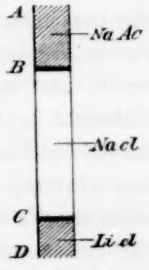


Fig. 3.

Da nun die Überführungszahlen aus Ablesungen der Veränderungen

der Lage zweier wandernden Grenzen in ein und demselben Apparat berechnet werden, so werden sie nur richtig sein, wenn die ganze Flüssigkeitssäule keine Verschiebung in Bezug auf das Rohr erleidet. Es ist aber häufig beobachtet worden, dass, wenn man einen elektrischen Strom durch eine Lösung hindurchschickt, diese in der einen oder der andern Richtung bewegt wird, gewöhnlich von der Anode zur Kathode. Wird die ganze Flüssigkeit nach der Kathode getrieben, so wird durch diese Bewegung die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenze zwischen den Anionen scheinbar verlangsamt und die der Kationengrenze dagegen beschleunigt. Wenn man nun ohne weiteres die Überführungszahl aus den Ablesungen berechnet, bekommt man einen zu kleinen Wert für die Anionenüberführungszahl. Ferner macht eine sehr kleine Kataphorese relativ viel aus, da sie an beiden Grenzen wirkt, und zwar in entgegengesetztem Sinne. Die Kataphorese wurde mittels zweier an die Seite der Elektrodengefässe angeschmolzenen Röhren gemessen. Wäre nun die Kataphorese eine einfache Verschiebung der Flüssigkeit durch die Gelatine, die als Membrane fungiert, wie man es sich vorzustellen pflegt, dann dürfte man auch erwarten, dass die Kataphorese an der einen Elektrode ebensoviel Flüssigkeit heraustreibt, wie an der andern hineintritt. Dieses ist aber keineswegs gefunden worden. Qualitativ waren zwar die Resultate meist dementsprechend, aber nicht quantitativ, d. h. für einen gegebenen Elektrolyten war die Richtung der Kataphorese stets dieselbe an beiden Elektrolyten (ausser *LiCl*), aber die Menge der hineingetriebenen Flüssigkeit war häufig anders als die der heraustretenden und auch nur selten für zwei aufeinander folgende Versuche dieselbe. Dies letztere lässt sich aber leicht erklären, wenn man in Betracht zieht, dass für die Kataphorese die Natur und vielleicht auch die Konzentration der in den Gelees enthaltenen Ionen massgebend ist, und dass diese Grössen während der Versuche durch das Einwandern der Ionen des Mittelelektrolyten fortwährend geändert werden, die Gelees also in verschiedenen Versuchen, zwischen denen sie nicht erneuert wurden, sich in verschiedenen Zuständen befanden.

Die gefundenen Differenzen in den kataphoretisch aus- und eintretenden Flüssigkeitsvolumen an den beiden Elektroden werden wahrscheinlich durch Änderungen des Quellungszustandes der Gelees hervorgerufen.

Bei den *Na*- und *K*-Salzen war die Richtung der Kataphorese stets die des positiven Stromes, während bei den Salzen der Nichtalkalimetalle das Gegenteil gefunden wurde. Bei *LiCl* war die Kataphorese sehr merkwürdig, indem sie bald in der einen Richtung, bald in der andern

vor sich ging. Die allgemeine Tendenz war aber im Sinne des negativen Stromes, also wie bei $MgCl_2$ und den Salzen der Schwermetalle. Die korrigierte Überführungszahl hatte jedoch angenähert denselben Wert, ob die Kataphorese im positiven oder im negativen Sinne gefunden wurde.

Wie Lodge in seiner Abhandlung (loc. cit.) erwähnte, muss die Kataphorese auch stattfinden, wenn Gelatine als elektrolytisches Medium verwendet wird. Es ist interessant zu beobachten, wie in diesem Falle das Gelee an den Elektroden konvex oder konkav wird, je nach der Richtung der Kataphorese. Ferner lassen sich durch die Kataphorese einige interessante Beobachtungen von Lodge und Masson erklären. Masson gibt in seiner Abhandlung an, dass die beiden Grenzen bei Versuchen mit KCl in Gelatine konvex gegen die Kathode gewesen wären. Das muss ja so sein, da die Kataphorese in diesem Falle in der Richtung des positiven Stromes ging, und die Grenzen werden dabei konvex gegen die Kathode, wegen der Nachgiebigkeit des Gelees gegen Druck.

Es scheint mir auch sehr wahrscheinlich, dass die Bildung von Rissen und Spalten in der Gelatine, wie es Masson beschreibt, der Kataphorese zuzuschreiben ist. Diese merkwürdige Tatsache, die von Masson und Lodge beobachtet wurde, ist auch häufig bei mir aufgetreten. Wenn man nämlich Experimente in gelatinierter Lösung ausführt, so kommt es öfters vor, dass kleine Risse in der Gelatine erscheinen, die zuerst wie Luftbläschen aussehen. Diese wachsen aber rapid an, und bald hat man einen grossen Sprung. Bei mir ist dieses nur am Anodenende des Rohres passiert, und stets hinter der Kationengrenze, d. h. der Grenze, die von der Anode hinweg wandert. Einen Sprung in der Gelatine des Mittelelektrolyten habe ich nie beobachtet. Aber trotz dieser Risse ist der Versuch brauchbar, weil das Potentialgefälle an den Grenzen des Mittelelektrolyten gleich bleibt. Durch diese Deformation der Gelatine ändert sich der Widerstand und daher auch die Verteilung des Potentialgefälles ganz enorm. Das Potentialgefälle im Mittelelektrolyten jedoch bleibt gleichmässig, wenn auch kleiner als zuvor. Die Folge ist natürlich die, dass, obwohl die absoluten Geschwindigkeiten der Grenzen geändert werden, das Verhältnis der Geschwindigkeiten konstant bleibt. Nur bei einigen Salzen sind solche Sprünge zu beobachten. Wie gesagt, kommen sie nie an der Kathode, also zwischen Ac' und Cl' vor. Besonders häufig tritt die Erscheinung bei Kupfersalzen auf, und zwar wenn $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ als Indikator für eine 2-norm. Lösung eines andern Elektrolyten gebraucht wird. Es

scheint, als ob dieses Spalten der Gelatine durch zwei entgegengesetzt wirkende Kräfte verursacht wird. Es kann sein, dass die Kataphorese die Resultante zweier solcher Einflüsse ist, und dass sie im positiven oder negativen Sinne vor sich geht, je nachdem der eine oder der andere Einfluss am stärksten wirkt. In den meisten Fällen ist der eine Faktor stark überwiegend, und die Kataphorese ist deshalb ganz bestimmt nach der einen oder der andern Seite gerichtet. Bei Lithiumchlorid geht sie aber manchmal in der einen, manchmal in der andern Richtung vor sich, und die beiden Einflüsse müssen deshalb hier ziemlich gleich sein. Dieses würde auch die merkwürdig kleine Kataphorese bei *LiCl* erklären. Im Anschluss daran möchte ich auch erwähnen, dass bei $MgSO_4$ mit *Cd* als Indikator, die Kataphorese in wässriger Lösung im negativen Sinne, aber in gelatinierter Lösung im positiven Sinne verläuft. Es ist auch interessant zu bemerken, wie ganz verschieden die Kataphorese bei verschiedenen Salzen ist, sehr gross bei K_2CrO_4, und sehr klein bei *LiCl*. Dies ist aus Tabelle 2 zu ersehen.

Tabelle 2.

Wässrige Lösung.

Salz und Konzentration	Die in gleichen Zeiten zurückgelegten Wege in 10^{-1} mm		Kataphorese in 10^{-1} mm an der		$\frac{v}{u}$	$\frac{v}{u}$	Stromstärke Ampère	Indikatoren	
	Anionengrenze	Kationengrenze	Kathode	Anode	unkorrigiert	korrigiert		Kation	Anion
$^1/_2$-n. *NaCl*	P_1 297	P_2 194	+ 14	— 3	1·53	1·63	0·009	*LiCl*	*NaAc*
„	425	280	+ 21	— 5	1·52	1·62	„	„	„
„	397	257	0	— 12	1·54	1·62	„	„	„
„	458	322	+ 25	— 21	1·42	1·61			
„	339	230	+ 17	— 10	1·47	1·62			
$^1/_2$-n. *NaBr*	238	165	+ 12	— 10	1·44	1·61	0·014	„	„
„	405	279	+ 18	— 17	1·45	1·61	„	„	„
„	490	339	+ 38	— 16	1·45	1·63	„	„	„
„	361	253	+ 20	— 13	1·43	1·59	„	„	„
„	373	246	+ 14	— 13	1·52	1·66	0·016	„	„
„	506	325	0	— 14	1·56	1·63	„	„	„
$^1/_2$-n. *KCl*	379	386	+ 11	— 8	0·982	1·03	0·018	„	„
„	446	456	+ 19	— 14	0·979	1·05	0·017	„	„
$^1/_2$-n. *KBr*	464	496	+ 20	— 20	0·935	1·01	0·016	„	„
„	474	502	+ 20	— 12	0·944	1·01	0·017	„	„
„	382	401	+ 18	— 13	0·952	1·03	„	„	„
$^1/_2$-n. K_2CrO_4	259	316	+ 11	— 29	0·820	0·942	0·020	„	„
„	317	389	+ 14	— 29	0·815	0·920	0·019	„	„
„	354	441	+ 18	— 48	0·803	0·947	0·014	„	„
„	412	522	+ 25	— 56	0·790	0·938	0·014	„	„

In Tabelle 2 und 3 stellen die Buchstaben in der zweiten, dritten und vierten Kolumne, A_4, A_3 u. s. w., den benutzten Apparat dar. In der ersten Rubrik stehen die Salze und Konzentrationen, und in der

zweiten die direkt abgelesenen Zahlen für das Fortschreiten der Anionengrenze. Da aber im allgemeinen das die Anionengrenze enthaltende Rohr von anderm Querschnitt war als dasjenige, worin sich die Kationengrenze bewegte, so musste man diese Ablesungen mit dem umgekehrten Verhältnis der Rohrweiten multiplizieren. Die umgekehrten Verhältnisse der benutzten Rohrweiten befinden sich in Tabelle 1. Die dadurch erhaltenen Zahlen stellen den Weg dar, welchen die Anionengrenze in einem Rohr von demselben Querschnitt wie das die Kationengrenze enthaltende, zurückgelegt haben würde, und sind in der dritten Kolumne angegeben. Sie sind natürlich direkt vergleichbar mit den in der vierten Kolumne angegebenen, welche die abgelesenen Werte der Lageveränderung der Kationengrenze enthält. Wo Apparat P benutzt wurde, also für die in Tabelle 2 sich befindenden Zahlen, ist Kolumne 3 nicht nötig, da P_1 und P_2 denselben Querschnitt hatten.

Tabelle 3.

Wässrige Lösung.

Salz und Konzentration	Die in gleichen Zeiten zurückgelegten Wege in 10^{-1} mm: Anionengrenze (gemessen)	Anionengrenze (korrigiert)	Kationengrenze	Kataphorese in 10^{-1} mm an der Kathode	Kataphorese in 10^{-1} mm an der Anode	$\frac{v}{u}$ unkorrigiert	$\frac{v}{u}$ korrigiert	Stromstärke Ampère	Indikatoren: Kation	Indikatoren: Anion
$^1/_2$-n. $CaCl_2$	P_1 432	—	P_2 206	— 11	+ 7	2·10	1·98	0·017	$CdSO_4$	*NaAc*
„	P_1 437	—	P_2 203	— 10	+ 10	2·15	2·00	0·011	„	„
„	P_1 433	—	P_2 204	— 10	+ 9	2·12	1·98	0·017	„	„
$^1/_2$-n. $MgCl_2$	C_2 365	C_3 428	C_3 190	— 6	+ 4	2·25	2·17	0·016	„	„
„	C_2 469	C_3 550	C_3 242	— 9	+ 12	2·27	2·13	0·016	„	„
„	B_4 223	B_3 320	B_3 131	— 6	+ 12	2·44	2·19	0·024	„	„
norm. $MgCl_2$	B_4 339	B_3 486	B_3 191	— 8	+ 15	2·54	2·32	0·022	„	„
„	B_4 361	B_3 518	B_3 208	— 10	+ 13	2·49	2·30	0·024	„	„
„	B_4 579	B_3 830	B_3 339	— 17	+ 16	2·45	2·29	0·020	„	„
„	B_4 384	B_3 551	B_3 222	— 8	+ 15	2·48	2·29	0·022	„	„
$^1/_2$-n. $MgSO_4$	C_4 240	C_3 385	C_3 174	— 3	+ 6	2·21	2·12	0·026	„	„
„	A_4 343	A_3 537	A_3 243	— 4	+ 9	2·21	2·11	0·020	„	„
„	A_4 495	A_3 775	A_3 350	— 7	+ 10	2·21	2·13	0·018	„	„
norm. $MgSO_4$	A_4 276	A_3 432	A_3 172	— 11	+ 13	2·51	2·28	0·028	„	„
„	A_4 160	A_3 250	A_3 102	— 3	+ 6	2·45	2·29	0·030	„	„
„	A_4 198	A_3 310	A_3 121	— 8	+ 11	2·56	2·29	0·028	„	„
2-n. $MgSO_4$	A_4 151	A_3 236	A_3 78	— 12	+ 11	3·03	2·52	0·036	„	„
„	A_4 89	A_3 139	A_3 44	— 6	+ 9	3·16	2·51	0·036	„	„
$^1/_2$-n. $LiCl$	B_4 554	B_3 795	B_3 311	+ 3	— 1	2·56	2·57	0·016	„	„
„	B_4 534	B_3 765	B_3 285	+ 8	+ 15	2·68	2·57	0·016	„	„
„	C_4 384	B_3 616	B_3 239	+ 6	+ 8	2·58	2·52	0·020	„	„
norm. $LiCl$	B_4 317	B_3 455	B_3 163	— 3	+ 6	2·79	2·67	0·024	„	„
„	A_4 580	A_3 908	A_3 323	— 11	— 3	2·81	2·80	0·026	„	„
„	A_4 532	A_3 827	A_3 300	— 5	+ 4	2·75	2·70	0·024	„	„
„	A_4 492	A_3 772	A_3 260	+ 12	+ 19	2·96	2·80	0·020	$CdCl_2$	„
$^1/_2$-n. $SrCl_2$	D_4 237	D_3 790	D_3 438	— 11	+ 9	1·80	1·74	0·039	von oben	„
norm. $SrCl_2$	D_4 249	D_3 830	D_3 426	— 25	+ 23	1·94	1·79	0·039	$MgCl_2$	„
„	D_4 194	D_3 646	D_3 340	— 24	+ 10	1·90	1·78	0·070	„	„

Es wäre vielleicht wünschenswert, bevor die Resultate diskutiert werden, die Ausrechnung der Ergebnisse eines einzelnen Versuches vollständig durchzuführen. Als Beispiel wollen wir den ersten $^1/_2$-norm. $MgCl_2$ nehmen. Der benutzte Apparat war C_3^2, d. h. Schenkel 2 und 3 des Apparates C.

Schenkel 2 ist breiter als Schenkel 3 und enthält daher die Anionengrenze, die ein geringeres Potentialgefälle nötig hat, als die $\frac{Cd}{Mg}$-Kationengrenze. Die in gleichen Zeiten zurückgelegten Wege sind für die $\frac{Ac}{Cl}$-Grenze 3·65 cm und für die $\frac{Cd}{Mg}$-Grenze 1·90 cm. Aus den oben angeführten Gründen müssen wir die Zahl 3·65 mit dem Verhältnis $\frac{C_2}{C_3}$ multiplizieren, um den in derselben Zeit unter demselben Potentialgefälle zurückgelegten Weg der Anionengrenze zu bekommen. Aus Tabelle 1 ergibt sich dieses Verhältnis zu $\frac{1·604}{1·368}$, und nun erhalten wir für die beiden Grenzen die vergleichbaren Zahlen 4·28 und 1·90, die aber jetzt noch in Bezug auf die Kataphorese korrigiert werden müssen. Die benutzten Korrektionsröhren waren an der Anode (k) und an der Kathode (e). In k war die Flüssigkeit während des Versuches um 2·4 gestiegen und in e um 3·6 mm gesunken. Diese Zahlen müssen selbstverständlich mit dem Verhältnis:

$$\frac{\text{Weite der die Grenze enthaltenden Röhre}}{\text{Weite der Korrektionsröhre}}$$

dividiert werden.

Es war $\frac{C_3}{k} = 5·83$ und $\frac{C_3}{e} = 5·95$. Wir müssen C_3 in beiden Fällen nehmen, weil wir die abgelesenen Zahlen schon mit $\frac{C_2}{C_3}$ multipliziert haben. Es ist dann:

$$\frac{0·24}{5·83}\,\text{cm} = 4.10^{-1}\,\text{mm}; \qquad \frac{0·36}{5·95}\,\text{cm} = 6.10^{-1}\,\text{mm};$$

Zahlen, die sich unter der Rubrik Kataphoresekorrektionen finden (Tabelle 3). Da die Kataphorese gegen den Strom, d. h. gegen die Wanderung der Kationengrenze war, muss die Korrektion 4 für die Kationengrenze addiert, und 6 für die Anionengrenze subtrahiert werden. Schliesslich erhalten wir dann für die in gleicher Zeit zurückgelegten Wege der Anionen- und Kationengrenze 422 und 194, woraus sich ergibt:

$$\frac{v}{u} = 2·17; \qquad \frac{v}{u+v} = 0·685.$$

Die entsprechenden, für die Kataphorese nicht korrigierten Zahlen ergeben sich direkt aus den Zahlen 428 und 190.

Bei denjenigen Salzen, die wir als die einfachsten zu bezeichnen pflegen, z. B. *NaCl*, *KBr* u. s. w., stimmen die gefundenen Überführungszahlen sehr gut mit den von Hittorf angegebenen überein, viel besser als die Steeleschen oder Massonschen Zahlen es tun. Man kann sogar die Abweichungen als innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler betrachten.

In Tabelle 4 sind unter *S*, *M* und *H* resp. die von Steele, Masson und nach dem Hittorfschen Verfahren gefundenen Zahlen angegeben.

Die einzige Ausnahme unter den Alkalimetallen ist *LiCl*, das sich ganz anders verhält wie *KCl* und *NaCl*. Während die Überführungszahlen für *NaCl* und *KCl* so gut wie unabhängig von der Konzentration sind, findet jeder Beobachter bei *LiCl* eine starke Änderung mit der Konzentration, und zwar in dem Sinne, dass die Anionenüberführungszahl mit der Konzentration zunimmt. Auch ist die Kataphorese, wie schon erwähnt, in entgegengesetzter Richtung wie bei *NaCl* und *KCl*. Dieses ersieht man aus den Tabellen, wo die unkorrigierten Zahlen für *LiCl* grösser für das Anion sind als die korrigierten. Einmal kommt es allerdings vor, dass das Gegenteil zutrifft; aber in diesen Fällen beträgt die Differenz nur ein oder zwei Einheiten in der dritten Dezimalstelle. Nicht nur in Bezug auf seine Überführungszahl zeigt *Li* mehr den Charakter eines Erdalkalimetalls als eines Alkalimetalls. Es braucht nur an die relative Unlöslichkeit des Karbonats und Phosphats erinnert zu werden. Die Unabhängigkeit der Überführungszahl von der Konzentration muss als eins der sichersten Kriterien für die einfachen Salze der wahren Alkalimetalle gelten, das sie von allen andern Metallen absondert und auszeichnet. Ein Versuch über die Änderung der Überführungszahl von *LiCl* mit steigender Verdünnung bis auf etwa $^1/_{400}$-norm. würde sicherlich interessante Resultate liefern. Die Anionenüberführungszahl würde ganz gewiss mit der Verdünnung stark abnehmen. Bei *KCl* aber bleibt diese Grösse konstant bis auf $^1/_{450}$-norm., die verdünnteste Lösung, die bis jetzt gemessen worden ist.

Wenn man die Steeleschen Zahlen mit den Hittorfschen vergleicht, so ist kein regelmässiger Gang der Abweichungen zwischen den beiden zu bemerken. Bald sind die Steeleschen, bald die Hittorfschen grösser. Bei *NaCl*, *NaBr*, *KCl*, *KBr*, K_2CrO_4, $MgSO_4$ sind die Steeleschen Anionenüberführungszahlen grösser als die durch die gewöhnliche Hittorfsche Methode gefundenen, während bei $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ das Gegenteil zutrifft. Wenn man aber die hier durch Berücksichtigung der Kataphorese erhaltenen Zahlen mit den Hittorfschen vergleicht, so findet man, dass die letzten für das Anion stets grösser

Tabelle 4. Wässrige Lösung.

Salz und Konzentration	$\frac{v}{u}$ (korr.)	$\frac{v}{u+v}$ (korr.)	$\frac{v}{u+v}$ (Mittel)	*S.*	*M.*	*H.*
	1·63	0·619				
	1·62	0·618				
½-norm. *NaCl*	1·62	0·618	0·618	0·597	0·598	0·626
	1·61	0·617				
	1·62	0·618				
	1·61	0·618				
	1·62	0·618				
	1·63	0·620				
½-norm. *NaBr*	1·59	0·614	0·619	—	—	0·625
	1·66	0·626				
	1·63	0·619				
	1·03	0·508				
½-norm. *KCl*	1·05	0·512	0·510	0·495	—	0·513
	1·05	0·512				
	1·01	0·501				
	1·01	0·503				
½-norm. *KBr*	—	0·504	0·505	0·478	—	—
	1·03	0·508				
	0·942	0·485				
	0·920	0·479				
½-norm. K_2CrO_4	0·947	0·486	0·484	0·447	—	0·512
	0·938	0·484				
	1·98	0·665				
½-norm. $CaCl_2$	2·00	0·667	0·666	0·681	—	0·675
	1·98	0·666				
	2·17	0·684				
½-norm. $MgCl_2$	2·15	0·683	0·685	0·705	—	0·690
	2·21	0·688				
	2·33	0·697				
norm. $MgCl_2$	2·31	0·697	0·697	0·722	—	0·709
	2·30	0·697				
	2·12	0·680				
½-norm. $MgSO_4$	2·12	0·679	0·680	0·693	0·684	0·700
	2·14	0·682				
	2·30	0·697				
norm. $MgSO_4$	2·30	0·697	0·698	0·715	0·703	0·740
	2·31	0·698				
	2·56	0·719				
2-norm. $MgSO_4$	2·47	0·713	0·717	0·737	0·693	0·750
	2·55	0·718				
	2·57	0·720				
½-norm. *LiCl*	2·56	0·719	0·718	0·716	0·687	0·753
	2·51	0·716				
	2·68	0·728				
	2·81	0·737				
norm. *LiCl*	2·71	0·731	0·734	0·751	0·680	0·745
	2·78	0·737				
½-norm. $SrCl_2$	1·74	0·635	0·635	0·625	—	—
norm. $SrCl_2$	1·79	0·642	0·641	0·665	—	—
	1·78	0·640				

sind. Die Differenz ist natürlich nicht immer dieselbe, denn wie gesagt, ist die Übereinstimmung bei *KCl* und *NaCl* eine ausgezeichnete. Doch ist auch hier die von mir gefundene Überführungszahl etwas kleiner für das Anion als der Hittorfsche Wert. Durch die ganze Reihe von Salzen, die in dieser Arbeit gemessen worden sind, findet man diesen Parallelismus mit den Hittorfschen Zahlen. Dies ist in völligem Einklang mit der schon vielfach plausibel gemachten Annahme, dass diese Salze komplexe Anionen bilden, wodurch ihre nach Hittorf gemessene Anionenüberführungszahl grösser wird als die Grösse $\frac{v}{u+v}$, worin v die Beweglichkeit der einfachen Anionen und u die der einfachen Kationen bezeichnet[1]). Es ist also aller Grund vorhanden, unsere Zahlen als die richtigern anzunehmen. Ob sie völlig richtig sind, lässt sich erst dann entscheiden, wenn die mathematische Theorie[2]) dieser elektrolytischen Vorgänge so weit entwickelt ist, dass man über das Eintreten etwaiger Konzentrationsveränderungen an den Grenzen infolge der Anwesenheit komplexer Ionen orientiert ist. Denn die Fortbewegung der Grenzen ergibt mit Sicherheit das Geschwindigkeitsverhältnis der beiden fraglichen Ionen, und ob dies auch das Beweglichkeitsverhältnis darstellt, hängt allein davon ab, dass das Potentialgefälle auf der Innenseite an den beiden Grenzen das gleiche ist.

Wir wissen aber, welchen enormen Einfluss die Anwesenheit komplexer Ionen auf die durch die alte Hittorfsche Methode bestimmten Überführungszahlen haben kann, und deshalb können wir, da uns der Einfluss komplexer Ionen auf die Ergebnisse der direkten Methode unbekannt ist, keine vollkommene Übereinstimmung zwischen den Resultaten der beiden Methoden in denjenigen Fällen erwarten, wo ohne Zweifel Komplexbildung ins Spiel kommt. Ein Parallelismus sollte aber existieren und ist auch, wie wir gesehen haben, wirklich vorhanden. Es ist möglich, dass in solchen Fällen das Verhältnis der Beweglichkeiten zweier gegebenen Ionen genauer durch die direkte, als durch die analytische Methode ermittelt wird. Sicher ist nur, dass dies Verhältnis durch die Hittorfsche Methode nicht angegeben wird und wahrscheinlich auch nicht durch die unserige, da unter der Voraussetzung invariabler Überführungszahl bei fehlender Komplexbildung das Beweg-

[1]) Siehe Steele, loc. cit.

[2]) die zu berücksichtigen hätte, dass der Mittelelektrolyt aus einem Gemisch einfacher und komplexer Ionen bestände, deren Konzentrationen gemäss des Massenwirkungsgesetzes zusammenhängen.

lichkeitsverhältnis $\frac{Cl'}{\frac{1}{2}Ca''} = 1{\cdot}27$ sein sollte[1]), während es nach Tabelle 4 = 2·00 gefunden wurde. Es dürfte also, wie auch Steele schon wahrscheinlich machte, die Komplexbildung Konzentrationsverschiedenheiten des Mittelelektrolyten an den beiden Grenzen bedingen.

Versuche in Gelatine.

Für die Versuche in Gelatine wurde derselbe Apparat wie bisher benutzt. Das vierschenklige Rohr wurde mit dem salzhaltigen flüssigen Gelee gefüllt und zum Abkühlen in kaltes Wasser gestellt. Wenn das Gelee fest geworden war, wurde der Apparat herausgenommen und die überstehenden Enden der Gelatine glatt abgeschnitten. Die Verbindung zwischen Mittelelektrolyten und Indikatorgelee wurde mittels einer kleinen Menge wässriger Indikatorlösung gemacht. Die Grenzen erscheinen ebenso, wie oben beschrieben worden ist, und sind ebenso scharf und leicht abzulesen, als wenn in wässriger Lösung gearbeitet wird. Es ist manchmal möglich, durch Verwendung von Gelatine solche Indikatoren zu benutzen, die in wässriger Lösung nicht brauchbar sind. Will man z. B. $^1/_2$-norm. Lithiumchlorid mit *Cu* von unten als Kationenindikator messen, so bekommt man in wässriger Lösung keine *CuLi*-Grenze, sondern nur eine bläuliche Färbung, die schnell das ganze Rohr anfüllt. In Gelatine aber bekommt man eine gute scharfe Grenze zwischen *Cu* und *Li*. Bei der Verwendung von *Li* als Indikator für *K* und *Na* dringen die blauen Kupferionen von der Anodenelektrodenflüssigkeit in das *Li*-Gelee hinein, und es entsteht eine *CuLi*-Grenze im Elektrodengefäss, und zwar nicht eine unscharfe Diffusionsgrenze, sondern eine scharf abgeschnittene richtige elektrolytische Grenze. Dies zeigt, dass *Cu* auch von oben als Indikator für *Li* in Gelatine dienen kann. Das kommt daher, dass das feste Gelee die schwerere Kupferlösung am Heruntersinken verhindert. Noch eine interessante Beobachtung ist folgende. In dem Kathodenelektrodengefäss, wo sich eine Lösung von Kupferacetat befindet, schreitet die blaue Färbung in das unten liegende *NaAc*-Gelee hinein, und zwar viel schneller als es geschehen würde, wenn es sich nur um eine einfache Diffusion handelte, wie durch einen zu gleicher Zeit angestellten Versuch ohne Elektrolyse festgestellt wurde. Da die Kupferionen nach der Kathode, d. h. in der umgekehrten Richtung wandern, so muss diese blaue Farbe dem Vor-

[1]) Siehe Steele und Denison, Diese Zeitschr. **40**, 751 (1901). — Trans. Chem. Soc. Journ. **81**, 456 (1902).

handensein von Komplexionen im Kupferacetat zugeschrieben werden. Die besondere Farbe des Kupferacetats spricht ebenfalls hierfür. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der in Gelatine ausgeführten Messungen.

Masson hat gefunden, dass bei $LiCl$ in Gelatine die Überführungszahl zwischen den Konzentrationen $^1/_2$-n. und 2-n. beinahe konstant bleibt. Dies ist ganz merkwürdig, denn alle andern Beobachter haben eine bedeutende Änderung der Überführungszahl mit der Konzentration in wässriger Lösung gefunden. Die Versuche mit $LiCl$ habe ich wiederholt und ausserdem die Überführungszahlen von $SrCl_2$ in wässriger und gelatinierter Lösung bei verschiedenen Konzentrationen untersucht, um zu sehen, ob die Überführungszahl in Gelee auch bei $SrCl_2$ in verschiedenen Konzentrationen konstant bleibt, und um zu gleicher Zeit die Wirkung des Gelatinegehalts ausfindig zu machen. Es wurde nicht nur eine feste, sondern auch eine flüssige Gelatinelösung genommen. Manchmal ist es sogar möglich, ein und dieselbe Gelatinelösung, sowohl im flüssigen wie auch im festen Zustande zu messen, da die frisch hergestellte Gelatinelösung nur langsam erstarrt. Manchmal wurde nachmittags eine Gelatinelösung hergestellt und sofort nach ihrer Abkühlung zu Messungen verwendet, während das Gelee noch flüssig war. Am nächsten Morgen war Erstarrung eingetreten, und die Messungen konnten dann also im festen Gelee gemacht werden.

Bezüglich der Grösse der Kataphorese ist zunächst bemerkenswert, dass sie offenbar von der Schichtdicke des Gelees ganz unabhängig ist, denn der Betrag ist in den Versuchen von Tabelle 5 gegen die in 2 und 3 von genau derselben Grössenordnung, obwohl die Länge der Gelatineschicht etwa fünfmal so gross war. Deshalb ist es auch sehr wohl denkbar, dass die von Bein[1]) und insbesondere jüngst von Hittorf[2]) studierten kataphoretischen Erscheinungen an dünnen Membranen nichts anderes sind, als die von uns bei Gelatine festgestellten Effekte.

Aus Tabelle 5 ersieht man, wie gross der Unterschied zwischen den Überführungszahlen desselben Salzes in Wasser und in Gelatine manchmal ist. Wir wollen das Verhältnis $\frac{v}{u}$ betrachten, da es empfindlicher gegen kleine Änderungen von u und v ist als die Hittorfsche Überführungszahl $\frac{v}{u+v}$.

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 439 (1899).
[2]) Diese Zeitschr. **39**, 612 (1902).

Tabelle 5.

In Gelatine.

Salz und Konzentration	Gelatinegehalt fest oder flüssig	Die in gleichen Zeiten zurückgelegten Wege: Anion	Anion	Kation	Kataphorese: Kathode	Anode	$\frac{v}{u}$ korrig.	$\frac{v}{u+v}$ korrig.	$\frac{v}{u+v}$ Mittel	Stromstärke	Kationindikator
$^1/_2$-n. $SrCl_2$	12% sehr fest	B_2 655	B_1 678	B_1 345	— 17	+ 14	1·85	0·650		0·017	*Cu* von unten
„	20% „ „	B_4 412	B_3 591	B_3 295	— 16	+ 11	1·88	0·653	0·652	0·018	„
„	2% gerade fest	B_4 302	B_3 433	B_3 207	— 16	+ 13	1·89	0·655		0·036	„
„	„	B_2 490	B_1 507	B_1 250	— 17	+ 13	1·86	0·652		0·036	„
„	2% flüssig	D_4 217	D_3 723	D_2 406	— 11	+ 7	1·73	0·633		0·020	*Mg* von oben
„	„	D_4 286	D_2 954	D_2 524	— 23	+ 15	1·73	0·633	0·634	0·020	„
„	1% „	D_4 146	D_2 486	D_2 266	— 8	+ 9	1·74	0·635		0·020	„
„	0% „	D_4 237	D_2 790	D_2 438	— 11	+ 9	1·74	0·635	0·635	0·039	„
norm. $SrCl_2$	20% fest	B_1 384	B_2 371	B_4 164	— 20	+ 8	2·04	0·672	0·671	0·016	*Cu* von unten
„	„	C_4 126	C_3 202	C_3 93	— 5	+ 4	2·03	0·670		0·015	„
	4% flüssig	H_4 203	H_2 690	H_2 363	— 11	+ 7	1·83	0·648	0·648	0·039	*Mg* von oben
„	0% „	D_4 249	D_2 830	D_2 426	— 25	+ 23	1·79	0·642	0·641	0·039	„
	0% „	D_4 194	D_2 646	D_2 340	— 24	+ 10	1·78	0·640		0·070	„
$^1/_2$-n. $LiCl$	12% fest	H_4 224	H_2 747	H_3 290	+ 8	— 24	2·83	0·738	0·738	—	*Cd* von unten
„	„	E_1 469	E_2 1037	E_2 398	+ 6	— 24	2·80	0·737			
norm. $LiCl$	20% fest	H_1 600	H_2 1346	H_2 537	+ 26	— 34	2·73	0·733	0·729	—	„
„	„	E_3 304	E_2 312	E_2 126	+ 11	— 4	2·66	0·725			

Für $^1/_2$-norm. $SrCl_2$ haben wir:

in wässriger Lösung	$\frac{v}{u} = 1{\cdot}74$
in flüssiger Gelatine	$= 1{\cdot}73$
in festem Gelee	$= 1{\cdot}85$

Ferner haben wir in normaler Lösung:

in Wasser	$\frac{v}{u} = 1{\cdot}79$
in flüssiger Gelatine	$= 1{\cdot}83$
in festem Gelee	$= 2{\cdot}04$

Daraus geht die merkwürdige Tatsache hervor, dass, solange das Medium flüssig ist, man ganz dieselbe Überführungszahl wie in Wasser bekommt.

Ferner ist aus Tabelle 5 zu ersehen, dass, wenn das Gelee fest ist, der Gelatinegehalt gar keinen Einfluss auf die Überführungszahl ausübt. Bei einer Zustandsänderung von flüssig zu fest ändert sich die Überführungszahl, und zwar in dem Sinne, dass die Anionenüberführungszahl grösser wird. Das deutet darauf hin, das das Anion schneller wandert als in Wasser, im Vergleich zum Kation. Da nun die absolute Geschwindigkeit beider Ionen in Gelee etwas kleiner ist als in Wasser, so muss die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations im Verhältnis zum Anion in Gelee verlangsamt werden.

Wenn wir das Gelee als ein System betrachten, bestehend aus einer unendlich grossen Anzahl von Kapillarröhren, so können wir leicht begreifen, dass einer jeden Ionengattung ihr eigener spezifischer Reibungskoeffizient zukommen wird, und die verschiedenen Ionengattungen werden durch die Kapillarröhren mit andern relativen Geschwindigkeiten wandern wie im Wasser. Diese Folgerung wurde auch schon von Masson ausgesprochen, indem er sich in Bezug auf die Änderung der Überführungszahl mit der Konzentration folgendermassen äusserte:

„The values of u and v are not necessarily quite the same for the same ions in different strengths of solution. Nor can it be assumed that all ions are equally affected in this way. More probably each has what may be termed its own frictional coefficient."

Wenn wir ferner das Gelee als ein System von Kapillarröhren betrachten, so ist einleuchtend, warum die Überführungszahl unabhängig von dem Gelatinegehalt ist. Mit der Annahme des flüssigen Zustandes verschwinden die Kapillarröhren, und wir bekommen dann dieselbe Überführungszahl wie im Wasser.

Interessant ist es auch zu beobachten, dass die Änderung der Überführungszahl beim Übergang von Wasser zu Gelatine, ganz in der-

selben Richtung vor sich geht wie beim Übergang von einer verdünntern zu einer konzentriertern wässrigen Lösung, die Anionenüberführungszahl wird in beiden Fällen vergrössert.

Es sind noch einige experimentelle Punkte, denen ich eine kurze Besprechung widmen möchte. Wenn man nämlich *Mg*-Salze mit *Cd* als Indikator misst, so bekommt man besonders in 2-norm. Lösungen öfters zwei Kationengrenzen, die hintere schwächer als die vordere. Beide bewegen sich nach der Kathode, aber nicht mit gleicher Geschwindigkeit. Es liegt die Möglichkeit vor, dass infolge der Komplexbildung bei zwei verschiedenen $CdCl_2$-Konzentrationen dieselbe Cd''-Ionenkonzentration herrschen kann. Dann sind diese beiden Lösungen bei gleicher Cd''-Konzentration infolge ihres verschiedenen $CdCl_2$-Gehaltes durch eine optische Grenze getrennt, während ausserdem noch eine andere, richtige Ionengrenze zwischen den *Cd*- und *Mg*-Ionen vorliegt. Diese Annahme ist aber unwahrscheinlich, und das Phänomen scheint überhaupt mehr an das *Mg* gebunden zu sein. Mit *Cd* hinter *Na* wurde nie mehr als eine Grenze beobachtet. Anderseits habe ich fast immer beim Gebrauch von *Mg*-Salzen, sowohl als Indikator wie auch als Mittelelektrolyt zwei Grenzen bekommen. Es ist auch sehr unwahrscheinlich, dass Komplexbildung in der *Cd*-Lösung der Erscheinung zu Grunde liegt, denn diese Komplexe sind ja Anionen und wandern von der Grenze hinweg nach der Anode, während die Grenze selbst in der andern Richtung fortschreitet. Eine mögliche Erklärung wäre folgende. Aus der Änderung der Überführungszahl von $MgCl_2$ mit der Verdünnung schliessen wir, es seien komplexe Anionen vorhanden. In einer 2-norm. Lösung von $MgCl_2$ müssen eine ganze Menge Anionen vom Typus $MgCl_2.Cl_2''$ vorhanden sein, die nach der Anode wandern. Um nach der Anode zu kommen, müssen diese Komplexe jedoch über die $\frac{Cd}{Mg}$-Grenze hinweg wandern. Für Anionen, die nicht mit den vorhandenen Lösungen reagieren, ist aber diese Grenze durchlässig, und infolgedessen häufen sich solche Ionen in der Kadmiumindikatorlösung an. Da es aber hier an Mg''-Ionen mangelt, müssen sie nach dem Massenwirkungsgesetz wieder dissociieren, und die dadurch gelieferten Mg''-Ionen werden wieder nach der Kathode mitgeschleppt, so dass die Komplexe endlich vollständig dissociieren werden. Nun haben wir aber Mg''- hinter Cd''-Ionen, d. h. schneller wandernde Ionen hinter langsamern, und eine richtige Grenze kann deshalb nicht erwartet werden. Es ist aber in manchen Fällen möglich, dass eine Grenze bestehen kann, wenn die schnellern Ionen den langsamern fol-

gen, aber in diesem Falle ist die Geschwindigkeit des Fortschreitens keine konstante. In der Tat habe ich immer gemerkt, dass die hintere Grenze eine grössere Geschwindigkeit hat als die vordere, richtige Grenze, und infolgedessen holt sie die letztere ein. Die beiden Grenzen bleiben dann zusammen, und erst nachdem dieses stattgefunden hat, wird das Verhältnis $\frac{V}{U}$ ganz konstant. Bei dem Auftreten der beschriebenen Erscheinung habe ich immer gewartet, bis die Grenzen zusammen kamen, bevor ich zu messen anfing. Ich will durchaus nicht behaupten, dass diese Erklärung zutreffend ist, da, wie schon früher erwähnt, die mathematische Theorie dieser Komplexionenbewegung noch nicht entwickelt ist, und wir über die Wirkung dieser komplexen Ionen auf die Grenzgeschwindigkeiten anderer Ionengattungen noch im Dunkeln sind. Eine ganz andere Art von Sekundärgrenze wurde manchmal beobachtet, aber nur am Ende eines Versuchs, wo *Cu* oder *Cd* als Indikator benutzt worden war. Es erschien nämlich am Ende des Versuchs eine sehr scharfe Grenze an dem Anodenende des Mittelapparats. Nehmen wir an, es wurde 2-norm. $MgCl_2$ mit *Cd* als Indikator gemessen. Dann erschien ganz unten im Rohr, wo die $\frac{Cd}{Mg}$-Grenze war, eine sehr scharfe Grenze zwischen dem $CdCl_2$ und etwas Unbekanntem. Aus der Schärfe der Grenze ging hervor, dass der Unterschied im spezifischen Gewichte an beiden Seiten der Grenze ein beträchtlicher war. Dieses und die Tatsache, dass sich die Grenze ausserordentlich langsam bewegte, aber doch mit konstanter Geschwindigkeit, gab zur Annahme von der Anwesenheit von Gelatine in diesem Teil Veranlassung. Nachdem der Versuch eingestellt war, was immer getan wurde, sobald diese Grenze erschien, wurde die Flüssigkeit zwischen dieser Grenze und dem Indikatorgelee herausgenommen, und sie zeigte sich wirklich sehr gelatinehaltig. In einem Fall war dieser Teil sogar ganz fest.

Diese Erscheinung muss entweder einer Vorwärtsbewegung der Gelatine wegen der Kataphorese oder einer elektrischen Überführung der Gelatine zugeschrieben werden. Obwohl diese Annahme ziemlich merkwürdig zu sein scheint, ist sie doch sehr wahrscheinlich, denn, wenn es bloss eine Verschiebung des Gelees wäre, würde man keine glatte scharfe, sondern eine ganz unregelmässige Grenze bekommen. Eine Heraustreibung der Gelatine findet wirklich statt, aber gewöhnlich an der Kathode. Ferner habe ich öfters bemerken können, dass wenn die Kupferlösung im Kathodenelektrodengefäss sehr arm an Kupfer ist, also wenn sich Wasserstoff zu entwickeln beginnt, dann sich manchmal

ein gelatineartiger Niederschlag an der Kathode abscheidet, was auch für die Annahme einer Überführung der Gelatine spricht. Es scheint also sehr plausibel zu sein, dass die Gelatine eine Verbindung mit gewissen Salzen eingeht, und zwar in der Weise, dass sie ein komplexes Kation bildet. Masson hat sich auch in diesem Sinne geäussert, indem er, von seinen Messungen der Überführungszahl von *HCl* in Gelatine sprechend, sagt[1]):

„In support of this view of the case it may be pointed out that the various proteids have the power of combining with acids and alkalies to form compounds of a salt character, and that there are good reasons for regarding the proteids as weak acids and bases. They themselves in accordance with this character have practically no ionising tendency, but the salts which they form with strong acids and bases ionise well. It is not difficult to understand that gelatine itself or some complex product of its hydrolysis behaves in this way, so that what purports to be a solution of acid in gelatine does not contain free acid until a certain excess has been odded. The phenomena observed in the experiments would thus be explained, and moreover some light would be thrown upon the liquifaction of gelatine by cold acids and alkalies, and also upon the swelling of jelly in water, the latter being due to the osmotic pressure of the complex ions incapable of penetrating the jelly mesh.

Zusammenfassung.

1. Die Steelesche direkte Methode zur Bestimmung von Überführungszahlen gibt, unter Berücksichtigung der Kataphorese, vollkommen genaue Zahlen für die einfachen Salze der Alkalimetalle, ausser Lithium.

2. Bei Salzen, wo Komplexbildung oder Hydrolyse stattfindet, liefert die Methode Zahlen, die nicht mit den Hittorfschen übereinstimmen, obwohl ein Parallelismus zwischen den beiden Zahlenreihen existiert.

3. Die hierdurch erhaltenen Zahlen dürfen nicht eher als richtig angenommen werden, bis die mathematische Theorie des Einflusses von komplexen Ionen auf die Konzentration des Mittelelektrolyten auf der Grenze ausgearbeitet worden ist.

4. Die in Gelee erhaltenen Zahlen sind verschieden von den in wässriger Lösung erhaltenen. Wenn die Gelatine aber flüssig ist, werden dieselben Werte wie in wässriger Lösung gefunden. Abgesehen

[1]) Austral. Assoc. for advancement of Science 1901, 205.

davon hat der Gelatinegehalt gar keinen Einfluss auf die Überführungszahl.

5. Es scheint, dass die Geschwindigkeit der Kationen in fester Gelatine im Verhältnis zu der der Anionen verlangsamt wird, und daher bekommt man in festem Gelee eine in Bezug auf das Anion zu grosse Überführungszahl. Dasselbe findet in sehr konzentrierten wässrigen Lösungen statt, so dass also auch hier für das Anion ein zu grosser Wert gefunden wird, und es könnte sein, dass hier auch die spezifischen Reibungskoeffizienten der Ionen in Betracht kommen, obwohl in diesem Falle auch die Komplexbildung eine grosse Rolle spielt.

6. Es ist wahrscheinlich, dass Gelatine mit gewissen Salzen in Verbindung treten kann, wobei sie als komplexes Kation vorhanden ist.

Es ist mir an dieser Stelle eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Abegg, für die Anregung zu dieser Arbeit und das mir stets bewiesene Wohlwollen und Interesse meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Über den Einfluss von Salzen auf die Wasserlöslichkeit von Schwefelwasserstoff, Jod und Brom.

Von

W. H. McLauchlan.

(Mit 1 Figur im Text.)

Inhalt:

Einleitung. — H_2S-Partialdruckmessungen. — Löslichkeitsbestimmungen von H_2S, von J_2 und Br_2. — Konzentrationsfunktion. — Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung. — Zur Molekulartheorie des Lösungsvorgangs. Temperaturkoeffizienten. Löslichkeiten in Gemischen. Zusammenfassung.

Obwohl die vielseitigen Lösungserscheinungen mannigfaltige Untersuchung erfahren haben, ist dieses Studium bisher doch nicht durch Gewinnung einer grundlegenden und abschliessenden Theorie belohnt worden. Die in früherer Zeit herrschende Ansicht, dass der Lösungsvorgang eine chemische Affinitätsäusserung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem sei, ist durch die osmotische Theorie der verdünnten Lösungen in jüngerer Zeit fast ganz in den Hintergrund gedrängt worden, insofern diese Theorie allein eine quantitative Behandlung der verschiedensten Probleme ermöglicht. Speziell das Daltonsche Gesetz der Unabhängigkeit der osmotischen Partialdrucke verschiedener Substanzen in gemeinsamer Lösung hat im Verein mit dem Massenwirkungsgesetz für die Ionengleichgewichte Nernst(2)[1]) in den Stand gesetzt, die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit zweier Salze in gemeinsamer Lösung zu behandeln.

Auffälligerweise haben die grundlegenden Prinzipien, die sich bei dem eben genannten Problem bewährt haben, für das anscheinend viel einfachere Problem einer gemeinsamen Lösung von zwei gegeneinander chemisch indifferenten Stoffen nicht standgehalten, wobei allerdings darauf hingewiesen werden muss, dass die Annahme einer chemischen Indifferenz sich lediglich auf subjektives Ermessen begründen konnte, da nur die stärkern chemischen Affinitäten bisher einer exakten Definition zugänglich sind. Gerade das Studium der Löslichkeitsbeein-

[1]) Litteraturnachweise sämtlich am Schluss der Arbeit.

flussungen chemisch scheinbar indifferenter Körper führt aber mehr und mehr zu dem Schluss, dass eine solche Indifferenz nur in seltenen Fällen, ja vielleicht überhaupt nicht besteht. Als „indifferente" Stoffe, deren Löslichkeitsbeeinflussung durch andere Stoffe, namentlich Salze in Wasser, untersucht wurden, sind vor allem eine Reihe von Gasen zur Untersuchung gekommen. Setschenow (1) mass die Löslichkeit von CO_2, Steiner (23) von H_2 und Gordon (5) von N_2O in verschiedenen Salzlösungen. Roth (8) verwandte gleichfalls N_2O und wählte als Lösungsmittel Lösungen, in welchen die Dissociation keine oder eine nur sehr kleine Rolle spielte, z. B. Glycerin, Harnstoff, Oxalsäure, Phosphorsäure. Braun (15) arbeitete mit N und N_2O in verschiedenen Salzlösungen und fand, wie auch Roth (8) und Gordon (5), dass die von Jahn (6) aufgestellte Formel zwischen der Löslichkeit α in Wasser, α' in der Lösung und den Normalgehalt M derselben:

$$\frac{\alpha - \alpha'}{M^{2/3}}$$

für verdünnte Lösungen volle Geltung hatte.

Neben diesen Gasen haben Euler (12) und Rothmund (14) für ihre Untersuchungen Äthylacetat und Phenylthiokarbamid entsprechend angewandt, und W. Biltz (33) hat die letztern Messungen für eine Reihe von Salzen vervollständigt. Diese Verbindungen zeigen nämlich dieselben Gesetzmässigkeiten, wie die vorher erwähnten Gase. Die Untersuchungen ergaben im allgemeinen, dass der Einfluss des Salzes in der Lösung eines andern Körpers additiv für das Kation und das Anion ist. Ferner zeigte sich, dass, wenn die Kationen oder Anionen entsprechend der Grösse ihres Einflusses auf die Löslichkeit geordnet werden, die Reihenfolge ungefähr die gleiche für die verschiedenen Substanzen ist. Es ist auch noch festgestellt worden, dass der Löslichkeitskoeffizient nur abhängig von der Temperatur und der Konzentration des schon in Lösung befindlichen Salzes annähernd proportional ist. Da nun bereits in den angeführten Fällen, wo der auf seine Löslichkeit untersuchte Stoff als sehr indifferent gegen die andern Bestandteile der Lösung angenommen worden war, unzweifelhaft Andeutungen eines Einflusses seiner chemischen Natur, d. h. also nichts anderes als chemische Affinitäten sich ergeben hatten, so erschien es rationell, die Untersuchung auf solche Stoffe auszudehnen, bei denen statt einer chemischen Indifferenz mit grosser Wahrscheinlichkeit das Auftreten, wenn auch schwacher chemischer Affinitäten zu erwarten war, um deren Einfluss erst an solchen Fällen genauer kennen zu lernen, wo er vermutlich leicht messbare Beträge erreichen würde.

In diesem Sinne sind die Untersuchungen von Gaus (25), Abegg und Riesenfeld (18) über NH_3 und von Fox (20) über SO_2 unternommen worden, und um das Untersuchungsmaterial in dieser Richtung weiter auszudehnen, wurden in vorliegender Arbeit die Löslichkeiten von H_2S, sowie einige von Br und J ausgeführt, Stoffe, die sich alle dadurch empfahlen, dass sie analytisch leicht bestimmbar und in chemischer Beziehung befähigt sind, Affinitätskräfte zu betätigen.

Schwefelwasserstoff.

Um von einem bestimmten Partialdruck des Gases unabhängig zu sein, wurde zunächst versucht, die Löslichkeit in bekannter Weise aus der Messung des Dampfdruckes von Schwefelwasserstofflösungen zu ermitteln, deren H_2S-Gehalt beliebig gewählt und durch Titration bestimmt werden konnte. Der H_2S-Druck solcher Lösungen konnte dann nach einer dynamischen Methode bestimmt werden, ähnlich wie sie von Gaus (25), Abegg und Riesenfeld (18) angewandt worden ist. Der durch die Lösungen zu schickende indifferente Gasstrom, welcher sich beim Durchtritt mit H_2S bis zu dessen jeweiligem Partialdruck beladen hatte, musste dann nach dem Austritt aus der Lösung auf seinen H_2S-Gehalt geprüft werden, wozu sich nach dem Vorgang von Gahl (13), Gaus (25), Abegg und Riesenfeld (18) eine Leitfähigkeitsmethode wegen ihrer Genauigkeit und Bequemlichkeit empfahl. Wenn also auch die Untersuchung im Prinzip genau so vorzugehen hatte wie die der letztgenannten Autoren mit NH_3, so erwies es sich doch als nötig, den speziellen Eigenschaften des H_2S gemäss eine erhebliche Zahl von Modifikationen vorzunehmen, die im folgenden wegen mancherlei nützlicher Erfahrungen auf dem Gebiete der gasometrischen Technik ausführlich mitgeteilt seien.

Das mitführende Gas.

Zuerst ergab sich, dass Knallgas nicht angewandt werden konnte, weil H_2S von O_2 oxydiert wird, und zwar verlor ein gemessenes Volumen Knallgas, das durch H_2S-Wasser von einer Konzentration von 60 Millimol pro Liter geleitet wurde, ungefähr 6 % an Volumen. Der Versuch wurde nun so abgeändert, dass ein Knallgasvoltameter benutzt wurde, bei dem H_2 und O_2 sich nicht mischen konnten. Es ist nun leicht möglich, sich entweder des H_2 oder des O_2 zum Versuch zu bedienen, aber das Volumen voltametrisch zu messen, erwies sich als praktisch nicht bequem ausführbar. Die Schwierigkeit lag darin, dass das Niveau der Flüssigkeit an den Elektroden erheblich schwankte, und

diese Änderung liess sich schwer genau feststellen. Mit zwei Manometern wäre es wohl möglich gewesen, den Druck an beiden Niveaus zu messen und dadurch das Volumen des benutzten Gases zu bestimmen, doch wegen der schwierigen und verwickelten Handhabung dieses Apparates wurde er aufgegeben, ein einfacherer gesucht und auch gefunden. Es war dies im Prinzip eine Zelle[1]), deren Anode aus Bleischwamm, deren Kathode aus einem Stück von metallischem Blei bestand. Die Elektroden tauchten in 12 %ige H_2SO_4, welche Schwefelsäurekonzentration gewöhnlich für Akkumulatoren angewandt wird. Diese Zelle lieferte bei der Elektrolyse reinen H_2, weil der Sauerstoff an der Bleischwammelektrode vollständig chemisch absorbiert wurde. Zuerst wurde ein U-förmiges Gefäss verwandt; die Elektroden befanden sich getrennt, jede in einem Schenkel des U-Rohres. Der Schenkel, der die Bleischwammelektrode enthielt, hatte 30 mm Durchmesser und war mit einem durchbohrten Gummistöpsel verschlossen. In der Durchbohrung befand sich ein Stück Glasrohr, oben mit einem Gummischlauch versehen. Die H_2SO_4 wurde in das Rohr gesaugt und sodann der Gummischlauch mit einem Stück Glasstab geschlossen, um die H_2SO_4 in dem Rohr auf dem erhöhten Niveau zu erhalten. Dieser Schenkel war jetzt gasfrei. Wenn nun O unabsorbiert blieb, so musste er in Blasen aufsteigen und hätte in dem engen Rohr leicht bemerkt werden müssen. — Im andern Schenkel befand sich die Kathode. Hier wurde H_2 entwickelt, der zum Versuch diente. Bei den Versuchen zeigte sich nun, dass tatsächlich aller O absorbiert wurde, und dass das gemessene H_2-Gas mit dem Volumen übereinstimmte, das aus der in einem Cu-Voltameter abgeschiedenen Cu-Menge nach dem Faradayschen Gesetz berechnet worden[2]).

Nach längerer Zeit sammelte sich wohl eine Spur $PbSO_4$ im Gefäss an, doch entsprach diese Menge zu wenig H_2-Gas, um in Betracht gezogen werden zu müssen.

Die Bleischwammelektrode, ein Stück einer Pollackplatte, hatte eine ungefähre Oberfläche von 25 qcm und war an beiden Seiten mit Bleischwamm versehen. Ihre Kapazität betrug etwa 2 Ampèrestunden, d. h. da 2·65 Ampèrestunden gleich einem elektrochemischen Äquivalent (95580 Coul.), also gleich ca. 12 l H_2 bei Atmosphärendruck und gewöhnlicher Temperatur sind, so konnten aus diesem Voltameter etwa 9 l Wasserstoff vor Erschöpfung der Bleischwammelektrode entwickelt werden, was für eine grosse Reihe von Versuchen ausreichte. Die Schwamm-

[1]) Für diese Idee bin ich Herrn Dr. M. Mugdan verpflichtet.

[2]) Bei einem Cu-Niederschlag von 0·081 g wurden 1·275 Millimol H_2 erhalten, das Cu repräsentiert 1·274 Millimol.

elektrode wurde aber stets noch lange vor vollständiger Ausnutzung herausgenommen, in einem grössern Gefäss als Kathode neben einer Bleianode neu formiert und so zu weiterer neuer Sauerstoffabsorption befähigt. Wegen der erwiesenen vollständigen Absorption war es überflüssig, die Elektrodenräume voneinander zu trennen, und so wurde als endgültige Versuchszelle eine weithalsige Flasche von etwa 500 ccm Inhalt mit Akkumulatorensäure als Elektrolyten angewandt. Diese Art von Bleischwammzellen ist namentlich zu empfehlen, wenn man reinen H, der voltametrisch gemessen werden soll, benutzen will.

Die „Bubbler".

In einer Reihe von Vorversuchen hatte es sich herausgestellt, dass der Schwefelwasserstoff aus seinen wässrigen Lösungen den durchstreichenden Gasstrom ganz erheblich viel schwieriger sättigt, als dies z. B. von Abegg und Riesenfeld (18) beim NH_3 gefunden wurde, wo der Durchtritt durch eine Absorptionsflasche mit nur etwa 100 ccm Lösung genügte, um das mitführende Gas bis zum Partialdruck des NH_3 zu sättigen. Die gleichen Flaschen, die zunächst auch für die Schwefelwasserstofflösungen benutzt wurden, waren völlig unzureichend, und es erwies sich als notwendig, nicht nur erheblich grössere Volume der H_2S-Lösungen zu benutzen, sondern auch die Berührungsflächen zwischen den durchströmenden Gasblasen und der Lösung möglichst gross zu gestalten.

Bei den Walterschen Absorptionsflaschen gewöhnlicher Art, wie sie von Gaus (25), Abegg und Riesenfeld (18) angewandt wurden, ist ein Konstruktionsmangel darin vorhanden, dass der Durchmesser des Schlangenrohres zu klein ist. Dadurch wird nämlich bedingt, dass jede in dasselbe eintretende Blase den ganzen Querschnitt des Rohres ausfüllt und beim Aufsteigen die Flüssigkeitssäule in der Art vor sich herschiebt, dass auf dem ganzen Wege der Blase wesentlich die erste Berührungsfläche zwischen Gas und Flüssigkeit unverändert bleibt, das Gas also erstens nur auf der kleinen Fläche des Rohrquerschnittes und zweitens immer mit derselben Flüssigkeitsmenge in Berührung und Austauschbeziehung bleibt. Es ist daher, namentlich wenn die Blasen, wie gewöhnlich in dem Spiralrohr, langgestreckte Säulen bilden, nur bei sehr schneller Diffusion von der Berührungsfläche zwischen Gas und Lösung her möglich, dass eine annähernd vollständige Sättigung der Gasblasen in der Spirale erfolgt. Die benutzten Flaschen wurden daher mit Spiralrohren von solcher Weite ausgerüstet, dass die aus der Gaseintrittsspitze hervortretenden Blasen den Querschnitt nicht ausfüllten und daher auf

dem Wege durch das Rohr mit immer neuen Flüssigkeitsteilen und auf der viel grössern Oberfläche der ganzen Blase in Berührung kommen.

Trotz dieser sehr wirksamen Verbesserungen war es noch immer notwendig, zwei Flaschen von je 1 l Inhalt für die H_2S-Lösungen anzuwenden, um der vollständigen Sättigung sicher zu sein. Diese Sättigungsflaschen, welche also die Lösungen enthielten, deren H_2S-Druck zu messen war, sollen der Kürze wegen im folgenden als „Bubbler" bezeichnet werden. Wegen des verhältnismässig hohen Partialdruckes des Schwefelwasserstoffs änderte sich trotz der grossen Flüssigkeitsmenge die Konzentration in den Bubblern merklich. Die Kosten der Sättigung wurden natürlich zum überwiegenden Teil von dem ersten Bubbler bestritten, der dementsprechend auch sehr erheblich an H_2S-Gehalt verlor. Der zweite Bubbler, der nur noch den seiner stärkern Konzentration entsprechenden Bedarf des Gases an H_2S zu liefern hatte, verlor während eines Versuches noch ungefähr 3—5 %, der erste ca. 10 %. Die Inkonstanz auch des zweiten Bubblers konnte in der Weise unschädlich gemacht werden, dass sowohl vor wie nach dem Versuch eine Probe seines Inhalts titriert wurde und der Mittelwert des H_2S-Gehaltes als der während der Dauer des ganzen Versuches herrschende angesehen wurde. Diese Berechnung wird dadurch gerechtfertigt, dass, wie weiter unten zu zeigen, für die H_2S-Lösungen das Henrysche Gesetz Gültigkeit besitzt.

Der Absorber.

Das Gasgemisch von H_2 und H_2S, das die Bubbler verliess, wurde in ein Absorptionsgefäss geleitet, wo der H_2S zurückbehalten und seine Menge durch die Leitfähigkeitsänderung einer Absorptionsflüssigkeit festgestellt wurde. Diese Flüssigkeit musste die Eigenschaft haben, eine möglichst grosse Leitfähigkeitsänderung mit der Fähigkeit zu vereinen, H_2S zu binden und prompt zurückzuhalten. Als die geeignetsten Lösungen, H_2S intensiv zu absorbieren, erwiesen sich die Alkalihydroxyde. $NaOH$ und KOH zeigen jedoch bei Sättigung mit H_2S eine nicht genügend grosse Leitfähigkeitsänderung, um benutzt werden zu können. NH_4OH ist in dieser Hinsicht etwas geeigneter, aber die Leitfähigkeitsänderung ist hierin nicht den H_2S-Mengen proportional, und ausserdem entweicht wegen der geringern Absorptionsintensität leicht H_2S, und das die Lösung durchströmende Gas führt NH_3 mit weg.

Eine Suspension von $PbSO_4$ oder $AgCl$ in Wasser würde wegen ihrer Unlöslichkeit praktisch keine Leitfähigkeit haben; diese würde aber natürlich von H_2S durch die freigemachte starke Säure sehr bedeutend

werden. Jedoch solche Suspensionen zu benutzen, erwies sich als umständlich. Man müsste das Gas erst auffangen und es mit den Lösungen sorgfältig schütteln, da sie beim einfachen Durchströmen nicht rasch genug wirken, um H_2S zurückzuhalten.

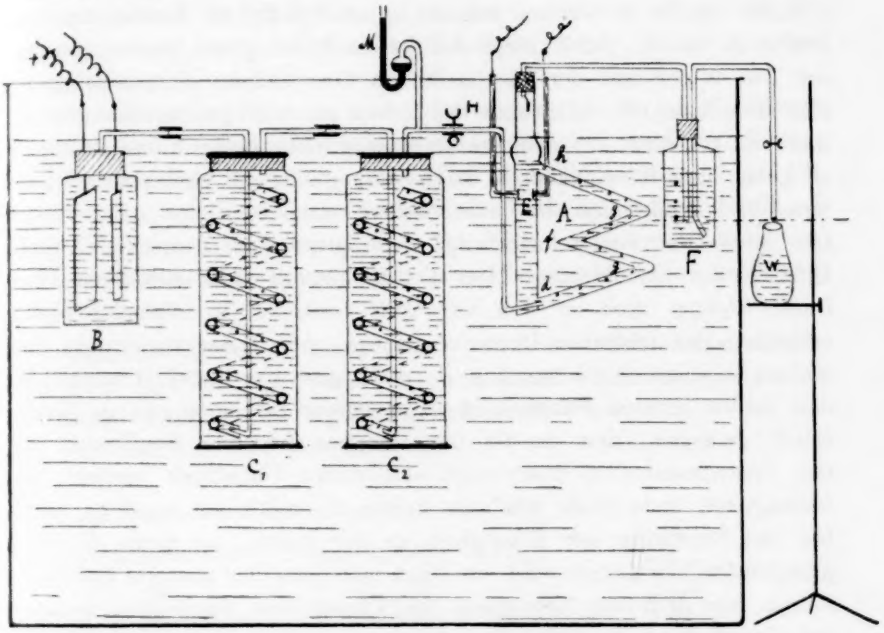
Auch Jodlösung zu benutzen lag nahe, aber ein Versuch lehrte, dass die Leitfähigkeitsänderung geringer, die Absorption des H_2S in dem verwandten Gefäss nicht vollständig und die Ausscheidung von S an den Elektroden bei den genauen Leitfähigkeitsmessungen störend war. H_2S hätte auch volumetrisch bestimmt werden können durch Titration der nicht verbrauchten Jodlösung, aber hier verhinderte die infolge der relativ grossen Konzentration der Flüssigkeit starke S-Ausscheidung die genaue Feststellung des Endpunktes der Reaktion. Eine ähnliche Titriermethode könnte benutzt werden, wenn man H_2S in $NaOH$ leitet, aber die Methode der Bestimmung der Leitfähigkeit ist als die angenehmere und genauere doch vorzuziehen. Es wurde noch eine Reihe anderer Lösungen zu den Versuchen herangezogen, so $HgCl_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Hg_2(NO_3)_2$, $CdSO_4$, $CuCl_2$, $CuSO_4$. Dabei wurden folgende Vervielfachungen des Leitvermögens der Salze durch völligen Umsatz mit H_2S gefunden:

Pb-Acetat	2·3
$Pb(NO_3)_2$	2·3
$AgNO_3$	3·46
$CdSO_4$	2
KJ mit J_2 gesättigt	2·6

$HgCl_2$ wurde durch H_2S reduziert und gab Schwefelausscheidung. Von den andern Lösungen erwies sich $CuSO_4$ als die praktischste.

Trotz ihres guten Absorptionsvermögens konnte aber auch diese Lösung nicht das Gasgemisch bis zu ihrer völligen Erschöpfung quantitativ von H_2S befreien, sondern noch ehe die vollständige Cu-Fällung erreicht war, entwich schon etwas H_2S, und es erwies sich daher nötig, um eine möglichst weitgehende Cu-Ausfällung und dementsprechend grosse Leitfähigkeitsänderung zu erzielen, die Form des Absorbers möglichst wirksam zu gestalten. Insbesondere erwies sich die von Gaus (25) und Riesenfeld (18) benutzte Form als völlig unzureichend. Da wegen der Leitfähigkeitsmessungen dauernde Gleichmässigkeit der absorbierenden Lösung in allen ihren Teilen notwendig war, so waren Apparate, die durch Glaswolle, Glasperlen etc. eine Vergrösserung der Flüssigkeitsoberfläche und damit der Absorptionskraft erzielen, nicht wohl verwendbar. Anderseits war darauf Gewicht zu legen, dass keine grossen Flüssigkeitsquanta zur Füllung des Absorptionsapparates gebraucht werden, da

sonst entweder sehr viel H_2S durch den Gasstrom transportiert werden musste und dementsprechend den Inhalt der Bubbler erschöpfte, oder es musste die Konzentration der Absorptionsflüssigkeit an $CuSO_4$ so klein genommen werden, dass dadurch ihr Absorptionsvermögen beeinträchtigt wurde.



Nach mancherlei Versuchen wurde schliesslich die Form gewählt, wie sie aus der Figur hervorgeht. Der Inhalt dieses Absorbers betrug 50 ccm. Das Gas tritt durch die Spitze d ein, die so weit hineinragt, dass die Blasen nicht durch E aufsteigen können, sondern gezwungen werden, durch g, f, g, h durchzupassieren. Hierbei wird gleichzeitig die ganze Flüssigkeit im Sinne des Gasstromes, aber natürlich langsamer als dieser, in Bewegung gesetzt, wie die Beobachtung der sich ausscheidenden CuS-Teilchen deutlich macht und so eine fortwährende Rührung erzielt, wodurch die an den Elektroden E von Zeit zu Zeit messbare Leitfähigkeit den Durchschnittszustand der gesamten Flüssigkeit zu beurteilen gestattet. In dem Ausgangsrohr des Absorbers wurde stets ein Stück Bleiacetatpapier angebracht, um sicher zu gehen, dass kein H_2S unabsorbiert entwiche. Die Elektroden E bestanden aus kleinen Platindrahtringen, die durch die Wand eingeschmolzen und gut platiniert waren. Bei Füllung des Apparates mit $^1/_{50}$-norm. $CuSO_4$-Lösung konn-

ten etwa 90 % des *Cu* durch den Gasstrom ausgefällt werden, ehe Entweichen von unabsorbiertem H_2S bemerkbar wurde. Dieses verhältnismässig günstige Resultat wurde dadurch erzielt, dass es durch einen Kunstgriff gelang, die Gasblasen in dem Absorber ausserordentlich klein zu machen: zunächst erwies es sich als notwendig, die Gaseintrittsspitze *d* nicht kapillar zu wählen, sondern in eine plötzliche Verengung auslaufen zu lassen, damit nicht der Gasdruck zu gross werden müsste, um den Widerstand der Kapillarität zu überwinden. Ferner zeigte es sich als günstig, die Glaswände des Rohres an der Austrittsöffnung recht dünn zu gestalten, um den Gasblasen möglichst wenig Adhäsionsfläche zu geben und ihnen dadurch die Loslösung von der Spitze zu erleichtern, und schliesslich das wesentlichste war, möglichst nahe hinter (im Sinne der Gasstromrichtung) der Spitze eine Drosselung durch Quetschhahn einzurichten. Der Erfolg hiervon lässt sich nach Professor Abegg, dem ich den Kunstgriff verdanke, in folgender Weise erklären: Bei fehlender Drosselung muss, vom Gasentwickler an gerechnet bis zur Austrittsspitze *d*, d. h. also im Entwickler und in den beiden grossen Bubblern das Gas immer auf einen solchen Überdruck gelangen, dass es die niemals ganz fehlende Kapillarität an der Austrittsspitze *d* überwindet. Ist dieser Überdruck erreicht, so vermag die erste Blase aus der Spitze *d* auszutreten, und da hierbei die Benetzung der Flüssigkeit in der Spitze und damit die Kapillaritätskraft beseitigt wird, so kann sich jetzt der gesamte Gasüberschuss, der sich zur Erzeugung des Überdruckes ansammeln musste, auf einmal durch die Spitze *d* entleeren; nach Verschwinden des Überdruckes tritt dann wiederum Flüssigkeit in die Spitze zurück, und das Hervortreten von Gasblasen hört wieder so lange auf, bis durch die neue Entwicklung wieder der notwendige Überdruck hergestellt worden ist. Wie man sieht, resultiert hieraus ein abwechselndes Hervortreten und Wiederaufhören der Gasblasen, deren Periode um so grösser ist, je langsamer die Gasentwicklung und vor allem je grösser die Gasräume hinter der Austrittsspitze *d* sind. Drosselt man jedoch etwa bei *H* den Gasweg, so ändert sich der Vorgang in der Weise, dass nach Erreichung des durch die Kapillarität erforderten Überdruckes nur so viel Gas auf einmal durch die Spitze *d* hervortreten kann, wie sich in dem Volumen zwischen *H* und *d* überschüssig befindet, während der Überdruck hinter *H* sich bei genügender Drosselung nicht ausgleichen kann, bevor die Flüssigkeit wieder in der Spitze *d* die Kapillaritätsgegenkraft geltend machen kann. Man erreicht also mit andern Worten, dass nach Überwindung der Kapillarität auf einmal immer nur so viel Gas austreten

kann, wie dem Überdruck in dem Volumen zwischen H und d entspricht, statt wie vorher in dem gesamten hinterliegenden Apparatensystem. In der Tat gelang es auf Grund dieser Überlegung, ausserordentlich kleine und gleichmässig hervortretende Blasen zu erzielen, die nach einer annähernden Messung je etwa 0·01 ccm Volumen besassen, wodurch ihre Oberfläche, d. h. der Querschnitt, durch den der Austauschverkehr zwischen Gas und Flüssigkeit erfolgt, relativ zum Gasgehalt sehr gross wird.

Zur Ermittlung der von dem Gasstrom transportierten H_2S-Menge diente erstens die Beobachtung, dass die Leitfähigkeit der $CuSO_4$-Lösung nach vollständiger Ausfällung durch H_2S, d. h. Verwandlung in H_2SO_4 die etwa 4·2fache Leitfähigkeit erhält. Es blieb ferner zu ermitteln, ob diese Leitfähigkeitsänderung (wie es bei NH_3 von Gaus gefunden war) der absorbierten H_2S-Menge direkt proportional war. Dies wurde wie folgt festgestellt:

Eine Lösung von $^1/_{50}$-norm. $CuSO_4$ wurde in verschiedenen Mengen mit einer $^1/_{50}$-norm. H_2SO_4-Lösung gemischt und die Leitfähigkeiten der Gemische bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 1.

Leitfähigkeit von Gemischen: $^1/_{50}$-norm. $CuSO_4$ + $^1/_{50}$-norm. H_2SO_4.

ccm $^1/_{50}$-norm. $CuSO_4$	ccm $^1/_{50}$-norm. H_2SO_4	$\frac{a}{1000 - a}$
50·0	0·0	0·618
50	12·5	1·02
50	33·1	1·395
50	50	1·604
33	50	1·813
12·5	50	2·220
5	50	2·442
0	50	2·643

Führt man die Kurve aus, die die gefundenen Werte ergeben, so findet sich, dass sie eine Gerade bildet. Dies zeigt, dass die Leitfähigkeit der H_2SO_4-Menge direkt proportional ist. Dies ist jedoch nur bei verdünnten Lösungen von $CuSO_4$ der Fall. Bei $^1/_{10}$-norm. Lösungen ist sie keine Gerade, sondern konkav gekrümmt, d. h. die Leitfähigkeit der Mischung ist geringer wie die nach der Mischungsregel zu berechnende Summe der beiden reinen Lösungen. Es tritt also in den weniger verdünnten Lösungen eine gegenseitige Verminderung der Dissociation von $CuSO_4$ und H_2SO_4 auf. Zur weitern Feststellung der Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und H_2S-Mengen, die die Lösung absorbiert, und

die natürlich den $CuSO_4$-Mengen, die in H_2SO_4 übergeführt werden, entsprechend sind, wurde aus einem bekannten Volumen $^1/_{50}$-norm. $CuSO_4$-Lösung das Cu in einzelnen Abschnitten elektrolytisch ausgefällt. Nach jeder Unterbrechung ward das Cu gewogen und die Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 2.

Leitfähigkeit von $^1/_{50}$-norm. $CuSO_4$ bei allmählichem elektrolytischem Ausfällen des Kupfers.

g Cu	$\frac{a}{1000 - a}$
0·00	0·368
0·0071	0·4728
0·0164	0·6474
0·0250	0·8034
0·0296	0·8904
0·0433	1·1413
0·0560	1·3866
0·0623	1·500
0·0640	1·542

Die bei Benutzung des Absorbers sich ausscheidenden CuS-Partikelchen setzten sich stets etwas an den Elektroden fest und änderten dadurch ein wenig die Widerstandskapazität, jedoch nicht so viel, dass man nicht aus der Leitfähigkeit den Zustand der Lösung sehr annähernd beurteilen konnte. Für die genaue Feststellung der Leitfähigkeit am Ende des Versuches, wo der Gasstrom unterbrochen wurde, liessen sich durch Schütteln des Absorbers die Elektroden von dem Niederschlag befreien.

Die Messung des mitführenden Gases.

Nach dem Austritt aus dem Absorber trat das von H_2S befreite H_2-Gas in eine Mariottesche Flasche ein, wie auf der Figur dargestellt, und das durch ihn verdrängte Wasser wurde entweder in einer Bürette aufgefangen und gemessen oder in einer Flasche gewogen. Die Glasrohre in der Mariotteschen Flasche können so angeordnet werden, dass das Gas unter vermindertem Druck eintritt. Das äussere Rohr muss dann seine Öffnung tiefer als das Innere haben. Wenn anderseits beide Öffnungen in gleicher Höhe stehen, wie es bei den folgenden Versuchen der Fall war, so wurde das Gas bei Atmosphärendruck aufgefangen. Das Volumen des verbrauchten H_2 wurde also aus der Menge des verdrängten H_2O berechnet. Es war nicht möglich, den H_2, der den Absorptionsapparat durchlief, mit Hilfe eines Cu-Voltameters zu messen, da infolge der grossen Menge H_2S-Wassers in den Bubblern dort merk-

liche Mengen von H_2 absorbiert wurden und so verloren gingen. Diese Fehlerquelle war im Anfang die Ursache schwankender Resultate, da zuerst die Gasmenge durch Strommessung berechnet wurde. Als sie bemerkt worden, wurde das Gas hinter dem Absorber, wie eben erwähnt, gemessen.

Ausführung der Versuche.

Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt: Aus FeS hergestellter H_2S wurde in ungefähr zwei Liter Wasser, resp. Salzlösung geleitet, bis diese 10—20 mm pro Liter enthielt. Wenn die Lösung mehr aufgenommen hatte, wurde sie verdünnt, bis sie die geeignete Konzentration an H_2S besass. Sodann wurde die Lösung in die Absorptionsapparate gebracht und diese vor dem Gebrauch eine halbe Stunde in den Thermostaten gestellt. Die H-Zelle wurde darauf mit den Bubblers verbunden und H durchgeleitet, bis alle Luft verdrängt war. Eine Probe wurde sodann herausgenommen und die Konzentration an H_2S genau durch Titration mit verdünnter Jodlösung festgestellt.

Der Absorber, der mit 50 ccm $^1/_{100}$-molar. $CuSO_4$ gefüllt war, wurde mit der Mariotteschen Flasche verbunden und in den Thermostaten gebracht. Der Bubbler wurde mittels eines T-Rohres sowohl mit dem Absorber, wie mit einem Manometer in Verbindung gesetzt, der die Feststellung des im letzten Bubbler herrschenden Druckes gestattete.

Nun wurde Gas entwickelt, bis das Manometer genügend Druck anzeigte. Sodann wurde der Schraubenquetschhahn bei H so lange geöffnet, bis das Gas Punkt d erreichte; in diesem Augenblick wird die Flasche unter die Öffnung der Mariotteschen Flasche gebracht und die Messung begonnen. Dann wurde die Leitfähigkeit der Lösung messend verfolgt und noch in einem Zustande der Absorberlösung aufgehört, bei dem man der vollständigen H_2S-Absorption sicher war (unterhalb $^9/_{10}$ der vollständigen Cu-Ausfällung), dann wurde der Voltameterstrom und dadurch der Gasstrom unterbrochen, nach Schütteln des Absorbers die erreichte Leitfähigkeit α_3 festgestellt und gleichzeitig das aus der Mariotteschen Flasche verdrängte Wasser W gemessen. Mit Hilfe dieser Daten wurde dann die Berechnung des Dampfdrucks folgendermassen ausgeführt:

Bedeutet $(H_2S)_v$ das Volum des H_2S im Bubbler,
$(H_2)_v$ „ „ „ H_2 „ „ „,
$(H_2O)_v$ „ „ „ H_2O-Dampfes im Bubbler,
B den Barometerdruck,
M „ Manometerdruck,

dann ist:

$$\frac{(H_2S)_v}{(H_2)_v + (H_2S)_v + (H_2O)_v} \cdot (B + M) = \text{Dampfdruck } H_2S.$$

Die einzelnen Werte wurden wie folgt erhalten:

Sei $a_1 = \frac{a_1}{1000 - a_1}$ = proportional der Leitfähigkeit von $^1/_{50}$-norm. H_2SO_4 im Absorber,

$a_2 = \frac{a_2}{1000 - a_2}$ = proportional der Leitfähigkeit von $^1/_{50}$-norm. $CuSO_4$ im Absorber,

$a_3 = \frac{a_3}{1000 - a_3}$ = proportional der Leitfähigkeit des $CuSO_4 + H_2SO_4$-Gemisches am Ende des Versuches,

so ist:

$$\frac{a_3 - a_2}{a_1 - a_2} = \frac{\text{mmol } CuSO_4 \text{ gefällt}}{\text{mmol } CuSO_4 \text{ angewandt}} = \frac{\text{mmol } H_2S^1)}{\text{mmol } CuSO_4 \text{ angewandt}};$$

denn mmol $CuSO_4$ gefällt ist gleich mmol H_2S. Wenn 50 Mol $CuSO_4$ genommen wurden, so sind:

$$\text{mmol } H_2S = \frac{a_3 - a_2}{a_1 - a_2} \cdot 0{\cdot}5 = (H_2S)_m$$

Volume H_2S im Bubbler:

$$(H_2S)_m \; 22{\cdot}4 \left(\frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + M} \right) = (H_2S)_v.$$

Ist weiter das Volumen des aufgefangenen $H_2O = W$ und T die Tension des Wasserdampfs in der Mariotteschen Flasche, so ist:

$$W \left(\frac{273}{273 + t} \cdot \frac{B - T}{760} \cdot \frac{1}{22{\cdot}4} \right) = (H_2)_m = \text{Anzahl mmol } H_2,$$

die zum Transport des H_2S gedient hatten.

Das Volumen dieses $(H_2)_m$ im Bubbler:

$$(H_2)_m \; 22{\cdot}4 \left(\frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + M} \right) = (H_2)_v.$$

Schliesslich ist das Volumen des H_2O-Dampfes im Bubbler:

$$= [(H_2S) + (H_2)_v] \frac{T}{B + M} = (H_2O)_v.$$

Somit ergibt sich der Dampfdruck D. D. des H_2S:

$$\text{D. D. } H_2S = \frac{(H_2S)_v}{(H_2)_v + (H_2S)_v + (H_2O)_v} \cdot B + M,$$

wenn gesetzt wird:

$$22{\cdot}4 \left(\frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + M} \right) = \frac{K}{B + M},$$

[1]) mmol bedeutet Millimol.

$$\frac{(H_2S)_m\left(\frac{K}{B+M}\right)B+M}{\left[(H_2)_m\left(\frac{K}{B+M}\right)+(H_2S)_m\left(\frac{K}{B+M}\right)\right]\left[1+\frac{T}{B+M}\right]}=\frac{(B+M)^2}{\left[1+\frac{(H_2)_m}{(H_2S)_m}\right](B+M+T)}.$$

Zuerst wurde auf diese Weise der Dampfdruck von H_2S in reinem Wasser gemessen, um einen Vergleichswert für den Dampfdruck in Salzlösungen zu haben. Dann wurden der Dampfdruck von H_2S in Normallösungen von neun Salzen und in Halbnormallösungen von den vier Salzen bestimmt, die die grösste Dampfdruckerhöhung zeigen.

Tabelle 3.

Lösung	Barom. mm Hg B	Manom. mm Hg M	Volum H_2O W	(H_2S) m mmol übergeführt	Konz. d. H_2S in mmol l im Bubbler	D. D. mm Hg	D. D. konz.	D. D. konz. / 7·35
H_2O	761·5	14	57·56	0·302	11·94	88·7	7·35	1·000
„	762·5	14	51·85	0·315	13·5	99·8	7·38	1·003
„	762·6	14	68·91	0·303	10·0	74·7	7·47	1·016
„	763·3	14	46·67	0·302	14·4	105·5	7·32	0·996
„	763·6	14	43·35	0·268	14·00	101·4	7·28	0·990
						Mittelwert:	0·735	
$^1/_2Na_2SO_4$	748·5	14	40·00	0·315	14·3	124	8·67	1·18
$^1/_2K_2SO_4$	761·6	14	38·78	0·308	13·6	126·7	9·30	1·265
$^1/_2(NH_4)SO_4$	751·0	14	32·74	0·322	16·7	149	8·92	1·213
$NaCl$	764	13·2	35·3	0·382	18·8	161	8·57	1·165
KCl	750·4	14	28·59	0·299	18·3	156·2	8·54	1·161
NH_4Cl	753	14	27·44	0·267	19·3	148	7·68	1·06
$NaNO_3$	766	14	53·15	0·324	12·2	100	8·2	1·117
KNO_3	758·8	14	37·31	0·316	16·4	133·7	8·14	1·108
NH_4NO_3	768	14	54·30	0·309	12·6	94	7·45	1·013
$^1/_4Na_2SO_4$	749·8	14	29·90	0·313	18·7	156·5	8·37	1·139
$^1/_4K_2SO_4$	760·8	14	45·73	0·313	13·88	110·8	7·97	1·085
$^1/_4(NH_4)_2SO_4$	745·8	14	42·24	0·293	13·9	111·5	8·03	1·091
$^1/_2NaCl$	759·8	14	30·9	0·405	23·6	186·5	7·9	1·075

Die Konzentration des H_2S betrug nur ca. $^1/_6$ einer gesättigten Lösung, denn bei grössern H_2S-Konzentrationen würde man viel mehr $CuSO_4$ gebraucht haben, um dieselbe Genauigkeit zu erreichen. Dabei würde aber zu viel CuS im Absorber ausgeschieden worden sein, was wegen der Seite 11 erwähnten Beeinflussung der Widerstandskapazität zu vermeiden war, und bei einem grössern Apparat hätte wieder die genügende Durchmischung gefehlt.

Bemerkenswert ist, wie überraschend schnell eine H_2S-Lösung beim Stehen an Gehalt verliert. Dies mag zum Teil durch Oxydation ver-

anlasst werden, wenn Luft zutreten kann, aber auch von einem Entweichen des Gases wegen seines relativ grossen Partialdruckes herrühren. Unmöglich wäre es nicht, die Oxydation durch irgend ein entgegenwirkendes Agens zu hemmen, wie Bigelow (10) für Bisulfit gezeigt hat, doch erwies sich z. B. Mannit in einigen Handversuchen scheinbar als unwirksam. Die Ergebnisse sollen im Zusammenhang mit den folgenden besprochen werden.

Da die soeben beschriebene Methode wegen der speziellen Eigenschaften des H_2S einerseits besondere Vorsicht und wegen der notwenigen Grösse der Bubbler sehr viel Material an Salz erfordert, auch ohne erhebliche Komplikationen keiner grossen Genauigkeit fähig ist, und da anderseits aus den weiter unten zu beschreibenden Messungen die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für die H_2S-Lösungen hervorgeht, so wurden keine weitern Bestimmungen auf diesem Wege vorgenommen, sondern statt dessen übergegangen zu den

direkten Löslichkeitsbestimmungen.

Die verschiedenen Lösungen wurden mit H_2S gesättigt, der aus FeS entwickelt worden war. Die Konzentration an H_2S wurde durch Titration einer Probe mit Jodlösung festgestellt. Um das Gas in alle Lösungen unter demselben Druck eintreten zu lassen, wurde folgende Anordnung getroffen. An ein Stück Glasrohr wurden sechs kleinere Glasrohre im rechten Winkel angeschmolzen. Das grosse Rohr wurde mit dem Gasentwicklungsapparat in Verbindung gesetzt, und die sechs kleinern Ansatzrohre führten das Gas in die Untersuchungsflaschen, die die Lösung enthielten. Ein dem Zuleitungsrohr entsprechendes Glasrohr leitete den nicht absorbierten H_2S in $NaOH$. Die Absorptionsflaschen befanden sich im Thermostaten, und die Messungen wurden bei 25° ausgeführt. Die erste Flasche enthielt stets reines Wasser, um von der etwas variierenden Zusammensetzung des aus FeS entwickelten Gases unabhängig zu sein. Das Löslichkeitsverhältnis ist sodann der Jodtiter l des gelösten H_2S, dividiert durch den Titer l_0 des in reinem H_2O gelösten H_2S.

Die gefundenen Werte enthält die folgende Tabelle 4, zugleich mit den entsprechenden aus den oben bestimmten Dampfdrucken berechneten Werten:

Tabelle 4.

Lösung	$\frac{l}{l_0}$ ber. aus D. D.	$\frac{l}{l_0}$ gefunden
$^1/_2$-n. Na_2SO_4	0·847	0·73
$^1/_2$-n. K_2SO_4	0·791	0·78

Lösung	$\frac{l}{l_0}$ ber. aus D. D.	$\frac{l}{l_0}$ gefunden
$^1/_2$-n. $(NH_4)_2SO_4$	0·823	0·82
n. $NaCl$	0·858	0·847
n. KCl	0·861	0·853
n. NH_4Cl	0·957	0·960
n. $NaNO_3$	0·896	0·893
n. KNO_3	0·903	0·913
n. NH_4NO_3	0·987	0·990
$^1/_4$-n. Na_2SO_4	0·878	0·855
$^1/_4$-n. K_2SO_4	0·922	0·890
$^1/_4$-n. $(NH_4)_2SO_4$	0·918	0·91
$^1/_2$-n. $NaCl$	0·931	0·930
n. $NaBr$		0·935
n. KBr		0·945
n. NH_4Br		1·00
n. KJ		0·98
n. $NH_4C_2H_3O_2$		1·09
$^1/_2$-n. HCl		0·975
$^1/_2$-n. H_2SO_4		0·905
1-n. $C_4H_6O_6$		0·944
3-n. $C_4H_6O_6$		0·858
1-n. $(NH_2)_2CO$		1·02
rein $C_3H_5(OH)_3$		0·863

Wenn das Henrysche Gesetz einerseits für das reine Wasser, anderseits für die Salzlösungen gegenüber H_2S gilt, so sollte der reziproke Wert des bei irgend einer H_2S-Konzentration gefundenen Verhältnisses der H_2S Dampfdrucke Wasser : Salzlösung übereinstimmen mit den bei beliebigem aber gleichem H_2S-Druck gefundenen Verhältnis der Löslichkeiten des H_2S in Wasser und Salzlösung.

Ein Vergleich der direkt gemessenen Löslichkeiten und der aus dem Dampfdruck berechneten, zeigt im allgemeinen beste Übereinstimmung und erweist somit die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für H_2S in unsern Flüssigkeiten. Die grosse Abweichung bei Na_2SO_4 ist zweifellos durch einen experimentellen Fehler der Dampfdruckmessungen zu erklären. Überhaupt dürfen die direkten Löslichkeitsbestimmungen wegen der viel geringern Fehlerquellen hiernach als die bessern betrachtet werden. Von den verschiedenen untersuchten Lösungen zeigen alle mit Ausnahme von $NH_4C_2H_3O_2$, $(NH_2)_2CO$ und NH_4Br eine Abnahme der Löslichkeit, die zwischen Na_2SO_4, das die grösste zeigt, und NH_4Br schwankt, welches einem dem Wasser gleichen Löslichkeitskoeffizienten ergibt.

Bemerkenswert ist, dass, obgleich mehrere andere Gase (CO, CO_2,

H_2, N_2) in Glycerin sehr wenig löslich sind (s. Just(16) und Skirrow (19)), H_2S eine Ausnahme bildet, und ungefähr die gleiche Löslichkeit in Glycerin wie im normalen $NaCl$ oder KCl zeigt.

Die weitere Diskussion soll im Zusammenhang mit den zunächst anzuführenden anderweitigen Bestimmungen folgen.

Löslichkeit von Jod und Brom.

Zu weiterm Studium der Löslichkeit in Salzlösungen wurden Jod und Brom gewählt, da hier erhebliche chemische Affinitätsäusserungen zu erwarten waren, anderseits sie sich leicht quantitativ bestimmen lassen. Es kamen dieselben Salzlösungen wie bei H_2S auch hier zur Anwendung. Jod wurde in fein zerriebenem Zustande in 50, resp. 100 ccm Lösung gebracht und im Thermostaten (25°) geschüttelt. Die Sättigung war in ca. drei Stunden erreicht. Hieraus pipettierte Proben wurden dann gegen $Na_2S_2O_3$ titriert. Die Bestimmungen mit Brom wurden analog ausgeführt, nur wurde die Probe mittels einer Jakowkin(11)-Rütingschen Pipette entnommen, (nach zehnfacher Verdünnung) in eine KJ-Lösung gebracht und das ausgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in Tabelle 5 und 6 zusammengestellt. Die erste Reihe bedeutet die ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung, die zur Titration von 1 ccm gesättigter Lösung verbraucht wurde, die zweite Reihe enthält die Normalität an J, resp. Br, die dritte gibt, zum Vergleich mit Jakowkinschen (11) Zahlen, die Konzentration der gesättigten Lösungen in Grammen pro Liter.

Die Betrachtung der Tabellen ergibt, dass sowohl beim Brom wie beim Jod Löslichkeitserniedrigungen nur bei den Natrium- und Kaliumsulfaten und -nitraten vorhanden sind, für das Jod ausserdem noch beim Ammoniumsulfat. Die Ammoniumsalze zeigen durchweg, namentlich beim Brom, eine so ausserordentliche Steigerung des Lösungsvermögens, dass hier zweifellos ein chemischer Effekt die Ursache ist, der beim Brom entsprechend seiner grössern Affinität im Vergleich zum Jod erheblich stärker auftritt. Dass dieser Effekt auch beim Ammoniumsulfat dem Jod gegenüber vorhanden ist, lässt sich trotz der Löslichkeitsverminderung noch erkennen, da diese im Vergleich zu den andern Sulfaten auffallend klein ist. Hier tritt offenbar eine Superposition der Löslichkeitsverminderung über den löslichkeitserhöhenden chemischen Effekt zu Tage. Die Löslichkeitserhöhungen, welche durch die Halogensalze bewirkt werden, sind bekanntermassen in erster Linie auf die Fähigkeit der Komplexbildung der freien Halogene mit Halogenionen zurückzuführen. Unsere Zahlen zeigen aber gleichzeitig, dass dies nicht

Tabelle 5.

Löslichkeit von Jod bei 25° C. in Salzlösungen.

Salz	10 ccm = $Na_2S_2O_3$	Normalität an J	g J per Liter
H_2O	5·1	0·0022	0·279
½-n. Na_2SO_4	3·8	0·00126	0·160
½-n. K_2SO_4	4·35	0·00188	0·238
½-n. $(NH_4)_2SO_4$	4·5	0·00194	0·246
n. $NaNO_3$	4·7	0·00203	0·257
n. KNO_3	4·85	0·00209	0·266
n. NH_4NO_3	5·6	0·00242	0·375
n. $NaCl$	10·5	0·00453	0·575
n. KCl	12·2	0·00527	0·658
n. NH_4Cl	13·4	0·00580	0·735
n. $NaBr$	60	0·0259	3·29
n. KBr	69·3	0·0295	3·801
n. NH_4Br	73	0·03157	4·003
n. $NH_4C_2H_3O_2$	8·1	0·00347	0·440
0·7-n. $(NH_4)_2C_2O_4$	18	0·00773	0·980
0·9-n. H_3BO_3	5·46	0·00236	0·300

Tabelle 6.

Löslichkeit von Brom bei 25° C.

Salz	$Na_2S_2O_3$-Titer für 1 ccm Br-Lösung	Normalität	g/Liter	*Jakowkin*
H_2O	9·81	0·424	33·95	34·00
½-n. Na_2SO_4	6·63	0·286	23·90	25·07
½-n. K_2SO_4	7·017	0·310	24·80	25·14
½-n. $(NH_4)_2SO_4$	22·45	0·971	77·7	—
n. $NaNO_3$	8·09	0·3495	28·00	28·80
n. KNO_3	8·37	0·362	28·95	—
n. NH_4NO_3	15·85	0·688	55·15	—
n. $NaCl$	16·2	0·701	55·90	—
n. KCl	16·6	0·718	57·40	—
n. NH_4Cl	23·8	1·028	82·2	—
n. $NH_4C_2H_3O_2$	98	4·26	340·5	—
n. KBr[1])	—	1·105	—	—
1 Mol H_2SO_4[1])	—	0·366	—	—

der einzige Grund ist, denn sonst müssten die Kalium- und Natriumsalze gleich stark wirken, was nicht der Fall ist.

Die spezifische Wirkung der Ammoniumsalze tritt überall deutlich hervor. Betreffs dieser letztern lag es nahe anzunehmen, dass die Hydrolyse eine Rolle spielt, indem das hierdurch freigewordene Ammoniak

[1]) Wildermann, Diese Zeitschr. **11**, 421 (1893); gültig für 22°.

mit den Halogenen in Reaktion tritt, und eine gewisse Bestätigung für diese Vermutung findet sich darin, dass sowohl für das Jod wie das Brom die Löslichkeitserhöhung durch die Ammoniumsalze mit der Schwäche ihres Anions zunimmt.

Um der chemischen Einwirkung des Broms auf die Ammoniumsalze noch etwas näher zu treten, wurden folgende Versuche angestellt:

Reines Wasser zeigt durch Sättigung mit Brom ein bedeutendes Anwachsen der Leitfähigkeit und reagiert mit $AgNO_3$, woraus sich entnehmen lässt, dass sofort eine Reaktion mit H_2O erfolgt, vermutlich unter Bildung von HBr und $HBrO$ analog wie das von Jakowkin (11) für das Cl_2 festgestellt worden ist. Die momentane Bildung starker Säure wurde ferner auch durch die Einwirkung von Brom auf Ammoniumkarbonatlösung festgestellt, wobei sofort eine starke CO_2-Entwicklung erfolgt, die zweifellos der Bildung von Bromwasserstoff und $HBrO$ zuzuschreiben ist. Hinzufügung von Brom zu freiem Ammoniak gab ebenfalls nicht sofort die Farbe des freien Br, sondern die Lösung wurde erst bei grossem Überschuss an Br_2 gelb. Verjagte man danach durch einen Luftstrom das freie Br so lange, bis die Lösung gänzlich farblos erschien, so zeigte die zurückbleibende Lösung einen sehr starken Bromidgehalt mit $AgNO_3$ an; viel stärker als bei einem Parallelversuch mit reinem Wasser der Fall war. Dass die Lösung trotzdem durch Vermittlung von KJ sich mit $Na_2S_2O_3$ titrieren lässt, erklärt sich wahrscheinlich daraus, dass das Hypobromit eine dem freien Br äquivalente Oxydationswirkung ausübt, so dass man die Titrierbarkeit also nicht als das Anzeichen für eine umkehrbare Reaktion anzusehen braucht. Eine genauere chemische Untersuchung wurde jedoch aufgegeben, da sie zu weit von dem Ziele dieser Untersuchung abgeführt hätte.

Schliesslich sei noch auf den Vergleich der Löslichkeitszunahme hingewiesen, die die Chloride einerseits gegen Jod, anderseits gegen Brom bewirken. Sie sind im letztern Fall sehr erheblich viel grösser, indem sie sich auf ca. 0·3 Mol belaufen, während sie beim Jod nur ungefähr 0·003 betragen. Diese Zahlen bringen nichts wesentlich Neues gegenüber der eingehenden Untersuchung von Jakowkin.

Nach Jakowkin (7) sind folgende die den thermolytischen Dissociationskonstanten reziproken Konstanten für die Bildung der Polyhalogenkomplexe[1]):

[1]) Z. B. $k(J_3, J')$ ist definiert durch: $J_3' = k.(J_3).(J')$.

$k(J_2, J') = 735,$
$k(J_2, Br') = 12{\cdot}8, \quad k(Br_2, Br') = 15{\cdot}4$[1]),
$k(J_2, Cl') = 2{\cdot}27, \quad k(Br_2, Cl') = 1{\cdot}35.$

Danach sollte J_2 von Chloriden weiter gebunden werden als Br_2, also stärker löslich sein. Möglicherweise klärt die Bildung höherer Polyhalogenverbindungen, auf deren Existenz Jakowkin(7) wie alle frühern Forscher geführt werden, diesen Widerspruch auf. Mit unsern Zahlen direkt vergleichbare Werte von Jakowkin scheinen nicht vorhanden, da er stets mit an Halogen ungesättigten Lösungen gearbeitet hat.

Die Konzentrationsfunktion.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit eines Stoffes in Wasser von der Konzentration des zugesetzten Salzes ist mehrfach untersucht worden, ohne dass sich eine gleichförmige Beziehung ergeben hat. Für N_2 und N_2O ist von Jahn(5) konstatiert worden, dass die relative Löslichkeitserniedrigung proportional der $^2/_3$-Potenz der Salzkonzentration ist. Rothmund(14) neigt aber der Ansicht zu, dass für geringere Salzkonzentrationen etwa bis 1-normal aufwärts die Erniedrigung einfach linear der Konzentration proportional ist. Diese Annahme wird erstens durch Rothmunds(14) Versuche selbst gestützt, wie auch durch die Untersuchung von Fox(20), der sogar bis 3-normal die Löslichkeitsänderung der Salzkonzentration proportional fand. Allerdings ist hier zweifellos der wesentliche Teil der Löslichkeitsänderung der Bildung einer chemischen Verbindung zwischen Salz und Gelöstem zuzuschreiben, die proportional der genannten Konzentration vor sich geht. Es wäre also immerhin möglich, dass derjenige (kleine) Teil der Löslichkeitsbeeinflussung, der noch neben dieser Komplexbildung vorhanden ist, eine andere Konzentrationsfunktion ergibt, was nur wegen der Geringfügigkeit dieses Effekts nicht deutlich in die Erscheinung treten kann. Für NH_3 fanden Abegg und Riesenfeld(18) bis zur Konzentration 1·5-normal in den meisten Fällen eine ziemlich ausgesprochene Linearität; sie bemerken aber, dass dies nicht streng zutrifft, und dasselbe gilt sowohl für die Rothmundschen Messungen(14) an Phenylthiokarbamid, wie von Euler(12) an Äthylacetat. Die folgende Tabelle enthält eine Reihe von Messungen, um diese Konzentrationsfunktion für H_2S und Br_2 festzustellen.

[1]) Es scheint nach der Grösse von J_2, J' und Br_2, Br', dass diese Komplexe vor den mit ungleichen Bestandteilen bevorzugt sind. Man vergleiche hierzu die Ausführungen von Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 478ff. (1899).

Tabelle 7.

Relative Löslichkeitserniedrigung von H_2S als Konzentrationsfunktion der Zusätze.

n	Harnstoff		$^1/_2(NH_4)_2SO_4$		$^1/_2K_2SO_4$	$^1/_2Na_2SO_4$	$NaCl$	Weinsäure		n	$^1/_2H_2SO_4$	
	$\frac{l}{l_0}$	$\frac{l_0-l}{nl_0}$	$\frac{l}{l_0}$	$\frac{l_0-l}{nl_0}$	$\frac{l_0-l}{nl_0}$	$\frac{l_0-l}{nl_0}$	$\frac{l_0-l}{nl_0}$	$\frac{l}{l_0}$	$\frac{l_0-l}{nl_0}$		$\frac{l}{l_0}$	$\frac{l_0-l}{nl_0}$
0·25	—	—	0·96	0·16	0·20	0·24	0·14	—	—	1	0·905	0·095
0·5	1·01	— 0·02	0·91	0·18	0·22	0·28	0·14	—	—	2	0·805	0·0975
1	1·02	— 0·02	0·82	0·18	0·22	0·27	0·15	0·945	0·055	3·66	0·78	0·06
2	1·04	— 0·02	0·695	0·15	—	—	—	—	—	5·60	0·69	0·055
3	1·06	— 0·02	0·555	0·15	—	—	—	0·857	0·047	7·1	0·645	0·050
4	—	—	0·485	0·13	—	—	—	—	—	10·55	0·613	0·0367
5	1·075	— 0·015	—	—	—	—	—	—	—	17·0	0·523	0·028

Tabelle 8.

Äquivalente Löslichkeitserniedrigung für Brom in verschiedenen Konzentrationen von K_2SO_4, Na_2SO_4 und $NaNO_3$, berechnet aus Löslichkeitsmessungen von Jakowkin (7).

Normalität	g Br per Liter	$\frac{l_0-l}{nl_0}$
	K_2SO_4.	
$^1/_1$	25·14 [1]	0·268
$^1/_2$	29·44	0·273
$^1/_4$	31·46	0·298
$^1/_8$	32·70	0·306
$^1/_{16}$	33·10	0·423
	Na_2SO_4.	
$^1/_1$	25·07 [2]	0·262
$^1/_2$	29·20	0·282
$^1/_4$	31·33	0·314
$^1/_8$	32·94	0·250
$^1/_{16}$	32·26	0·408
	$NaNO_3$.	
$^1/_1$	28·80 [3]	0·153
$^1/_2$	31·35	0·156
$^1/_4$	32·62	0·162
$^1/_8$	33·33	0·157
$^1/_{16}$	33·74	0·133
	$NaCl$ (nach W. Biltz) (33).	
$^1/_8$		5·3
$^1/_4$		4·4
$^1/_2$		4·1
$^1/_1$		3·9
	KCl (I)	KCl (II)
$^1/_8$	4·1	4·5
$^1/_4$	4·7	5·0
$^1/_2$	3·6	3·4
$^1/_1$	3·3	3·5

[1]) Nach Tabelle 6 von mir gefunden: 24·8.
[2]) Nach Tabelle 6 von mir gefunden: 23·9.
[3]) Nach Tabelle 6 von mir gefunden: 28·0.

Aus diesem geht hervor, dass bei mittlern Konzentrationen in der Tat auch hier die Linearität nahezu gilt, eine Abnahme der äquivalenten Löslichkeitserniedrigung jedoch sowohl nach der Seite sehr kleiner Konzentrationen hin bemerkbar, wie es übrigens auch aus den Rothmundschen Zahlen (14) hervorgeht[1]), anderseits nach zunehmenden Konzentrationen, wo aber wieder die Frage bleibt, ob die Arrheniussche oder Raoultsche Konzentrationsrechnung die rationellere ist. Die vorliegenden Zahlen sind auf Grund der Arrheniusschen Berechnungsweise (Mol pro Liter) gewonnen worden. Da jedoch die Raoultsche Konzentrationszählung sich nach wachsenden Konzentrationen immer mehr in dem Sinne von der Arrheniusschen entfernt, dass die Raoultschen Zahlen grösser werden, so würde offenbar die Abnahme der äquivalenten Löslichkeitsänderung nach höhern Konzentrationen noch grösser werden.

Bemerkenswert erscheint, dass die Abnahme der äquivalenten Löslichkeitserniedrigung bei den beiden untersuchten Säuren, Weinsäure und vor allem Schwefelsäure, erheblich grösser erscheint, als für die Neutralsalze. Auffällig konstant zeigt sich die geringe Löslichkeitserhöhung, die Harnstoff gegen H_2S bewirkt, und schliesslich die hier wiedergegebenen Versuche von Jakowkin (11), der für die beiden Sulfate gegenüber Brom bereits in demjenigen Konzentrationsgebiet ein auffälliges Sinken der äquivalenten Löslichkeitserniedrigung findet, wo für die andern Stoffe noch vollständige Konstanz vorhanden ist. Beim $NaNO_3$ findet er allerdings wieder die Konstanz, die in diesem mittlern Konzentrationsgebiet die Regel zu sein scheint. Es ist nach seinem Befunde bei $NaNO_3$ kaum anzunehmen, dass das starke und regelmässige Ansteigen nach der Verdünnung zu etwa auf Versuchsfehler zu schieben sei. Übrigens zeigt auch die genauere Betrachtung der Bestimmungen von W. Biltz (33) in vielen Fällen ein starkes Ansteigen der Grösse $\frac{l_0 - l}{n l_0}$ in verdünnten Lösungen, das auch hier ausserhalb der Versuchsfehler zu liegen scheint.

Die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung.

Wir wollen trotz dieser Vorsicht heischenden Tatsachen nach dem Vorgang von Rothmund (14) ebenfalls die äquivalente Löslichkeitserniedrigung als eine für Salze charakteristische Grösse ansehen und die aus unsern Zahlen zu berechnenden Werte dieser Grösse mit den von Rothmund (14), Abegg und Riesenfeld (18), Fox (20) und Biltz (33)

[1]) Obwohl hier die Versuchsfehler der experimentellen Bestimmung am leichtesten Irrtümer ergeben können.

gewonnenen vergleichen[1]), welchem Zweck die folgende Tabelle dient. Dabei sind für *Br* nur diejenigen Zahlen mit einbezogen worden, bei denen eine Löslichkeitserniedrigung in Frage kommt, während die grossen chemischen Löslichkeitserhöhungen hier nicht in Parallele gesetzt werden können.

Tabelle 9.

	H_2S 25°	NH_3 25°	Phenylthiokarbamid 20°	J 25°	CO_2	H_2	$C_2H_5C_2H_3O_2$	N_2O	SO_2 25°	Br 25°
$^1/_2 Na_2SO_4$	0·27	(0·21)	0·41	0·255	0·32	0·27	0·43	0·30	0·048	0·29
$^1/_2 K_2SO_4$	0·22	0·23	0·37	0·15	—	—	—	—	—	0·27
$^1/_2 (NH_4)_2SO_4$	0·18	0·17	0·28	0·12	—	—	—	—	— 0·033	—
$NaCl$	0·153	0·11	0·28	—	0·21	0·21	0·34	0·24	—	—
KCl	0·147	0·134	0·24	—	—	0·20	—	0·22	— 0·099	—
$NaNO_3$	0·107	(0·10)	0·10	0·115	0·10	0·20	—	—	—	0·18
KNO_3	0·087	0·14	0·08	0·05	0·09	0·19	0·12	—	— 0·059	0·15
$NaBr$	0·065	0·08	—	—	—	—	—	—	—	—
KBr	0·055	0·096	0·15	—	—	—	—	—	— 0·19	—
NH_4Cl	0·04	0·02	—	—	—	—	—	—	—	—
KJ	0·02	0·06	— 0·05	—	—	—	—	—	—	—
NH_4NO_3	0·01	—	— 0·07	— 0·10	0·03	—	—	—	— 0·067	—
NH_4Br	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$NH_4C_2H_3O_2$	— 0·09	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$KC_2H_3O_2$	—	—	0·23	—	—	—	—	—		—

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Reihenfolge der verschiedenen gelösten Stoffe mit Ausnahme von NH_3 und SO_2 dieselbe ist, soweit Bestimmungen darüber vorhanden sind. SO_2 ist wegen seiner deutlichen chemischen Einwirkung auf die Anionen nicht mehr mit den übrigen Substanzen zu vergleichen, zumal es sich bei ihm ja auch lediglich um Löslichkeitserhöhungen handelt. Das Ammoniak zeigt keine so ausgesprochene chemische Aktivität wie das SO_2, jedoch ist es bekannt als ein Stoff, der mit den Kationen Komplexbildungen eingeht. Hierauf könnte man vielleicht zurückführen, dass das Ammoniak in den Natriumsalzen immer eine grössere Löslichkeit zeigt, als in Kaliumsalzen, während für alle andern Stoffe die Reihenfolge dieser Alkaliionen gerade die umgekehrte ist.

Auffällig ist ferner, dass für alle Stoffe, ausser SO_2, die Wirkungen von K und Na einander sehr nahe liegen und wesentlich grösser als die des NH_4 sind, während Fox (20) für SO_2 gerade umgekehrt einen sehr erheblichen Unterschied zwischen Na einerseits und K und NH_4

[1]) Dabei sind im Falle der Variabilität die Grössen von $\frac{l_0 - l}{n l_0}$ für $n = 1$ äquivalent-normal benutzt worden, um nicht den bei höhern Verdünnungen empfindlicher werdenden Versuchsfehlern einen zu grossen Einfluss einzuräumen.

anderseits fand, welche beiden letztern in diesem Falle fast die gleiche Wirkung ausübten.

Vergleicht man ferner die Zahlenwerte der äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen, so findet man zwar in absolutem Masse keine erheblichen Unterschiede, doch sind die Schwankungen von einem gelösten Stoff zum andern im Verhältnis zur Grösse des Gesamteffekts doch viel zu gross, als dass man von einer annähernden Gleichheit dieser Zahlen sprechen dürfte. In vielen Fällen ist eine solche allerdings vorhanden, aber wie man sich überzeugt, über die Tabelle ganz regellos verteilt, so dass z. B. für zwei gelöste Stoffe ein Salz die gleiche Wirkung, ein anderes sehr verschiedene ausübt, und wieder ein Salz für ein gelöstes Stoffpaar sehr nahe dieselbe Wirkung besitzt, während es einem andern Stoffpaar gegenüber sehr verschieden wirkt.

Konowalow (27) glaubte, für die NH_3-Löslichkeiten gefunden zu haben, dass sie durch Salze in der Ordnung der Atomgewichte ihrer Metalle beeinflusst werden. Wie man sich aber leicht überzeugt, ist das für die andern gelösten Stoffe nicht der Fall, wie die Reihenfolge *Na*, *K*, NH_4 aufs deutlichste zeigt. Alles in allem genommen, scheint es nach dem vorhandenen Material noch unmöglich, eine umfassende Gesetzmässigkeit aufzufinden, nur so viel ist deutlich, dass, wie schon aus andern Untersuchungen hervorgeht, ein additives Schema derart zu Grunde liegt, dass namentlich die Anionen sich gegenüber den verschiedenen Stoffen in die Reihenfolge SO_4, NO_3, *Cl*, *Br*, *J* ordnen lassen, soweit es nicht auf eine direkte chemische Wechselwirkung zwischen dem gelösten Stoff und dem Salz anzukommen scheint.

Zur Molekulartheorie des Lösungsvorganges.

Wir wollen nun noch versuchen, die Konsequenzen einer Anschauung über den Lösungsvorgang zu ziehen, die schon sehr alt ist und z. B. auch von Guldberg und Waage in ihrer Abhandlung über das Massenwirkungsgesetz vertreten wird, nämlich die Lösungen als chemische Verbindung von Gelöstem und Lösungsmittel zu behandeln. Zu dieser Ansicht wurde auch Setschenow (1) geführt, als er die Beeinflussung der CO_2-Löslichkeit in salzhaltigem Wasser untersuchte. Er kommt zu dem Schluss, dass „die Salzlösung als eine Art höchst schwacher chemischer Verbindung von Salz und Wasser" zu betrachten sei, und analog muss auch die Lösung des Gases u. s. w. als eine Verbindung von Wasser und diesem angesehen werden. Wenn Gas und Salz gleichzeitig in der Lösung vorhanden sind, so muss sich demnach ein Gleichgewichtszustand herausbilden, bei dem jeder der beiden gelösten Stoffe

einen Teil des Wassers für sich mit Beschlag belegt. Es muss daher eine gegenseitige Löslichkeitsverminderung zu stande kommen, sofern etwa auch die beiden gelösten Stoffe untereinander eine Verbindung einzugehen im stande sind. Diese Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung ist theoretisch und experimentell von Rothmund und Wilsmore (28) bewiesen und im vorliegenden molekular-theoretischen Sinne von Abegg (29) gedeutet worden.

Um hiernach das Lösungsvermögen einer Salzlösung ermessen zu können, kommt es also darauf an, sich die Kenntnis der aktiven Masse des frei bleibenden (nicht mit Salz in Verbindung getretenen) Wassers anzueignen.

Nernst hat thermodynamisch bewiesen, dass die aktive Masse des Wassers in seinen Lösungen dem Dampfdruck proportional ist, und da nach dem bekannten Raoultschen Gesetz der Dampfdruck aus der molekularen Konzentration (unter Berücksichtigung der Dissociation) quantitativ berechnet werden kann und für eine Normallösung eines binären Elektrolyten von nahezu vollständiger Dissociation weniger als 4 % gegen den des Wassers erniedrigt ist, so sieht man, dass die Erklärung der Wasserbindung für die beobachteten Löslichkeitserniedrigungen durch Salze keineswegs hinreicht, da sie z. B. für Normallösungen von Sulfaten in der Grössenordnung von 20 % liegen.

Man kommt also auch auf diesem Wege nicht um die Annahme herum, dass spezifische abstossende, der Affinität entgegengesetzte Wirkungen zwischen Salz und gelöstem Stoff wirksam sein müssen.

Welcher Art dieselben sind, ob z. B. die Elektrostriktion eine Rolle spielt, das mag vorläufig dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist aber klar, dass jede selbständige Reaktion des gelösten Stoffes mit dem Salz als Resultat eine Löslichkeitserhöhung, niemals aber eine grössere Löslichkeitsverminderung herbeiführen kann, als soeben gemäss der Dampfdruckerniedrigung berechnet wurde.

Temperaturkoeffizienten.

Um ein Urteil darüber zu gewinnen, wie weit solche spezifische Wirkungen zwischen gelöstem Stoff und Salz in Frage kommen, kann die von Rothmund (14) und nach seinem Vorgang von Abegg und Riesenfeld (18) und von Fox (20) verwendete Methode dienen, den Temperaturkoeffizienten der relativen Löslichkeitserniedrigung festzustellen, denn Rothmund (14) hat gezeigt, dass für den Fall, dass die relative Löslichkeitserniedrigung von der Temperatur unabhängig ist, die Wärmetönung der Gaslösung einerseits in Wasser, anderseits in der

Salzlösung dieselbe ist, so dass kein Wärmeeffekt durch eine etwaige Wechselwirkung zwischen Gas und Salz innerhalb der Lösung entsteht.

Die citierten Untersuchungen von Abegg und Riesenfeld (18) und Fox (20) haben in Ergänzung hier ergeben, dass umgekehrt überall da, wo aus der Löslichkeitszunahme eine Reaktion zwischen dem Salz und dem gelösten Stoffe sicher oder mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, auch eine Veränderlichkeit der relativen Löslichkeitserniedrigung mit der Temperatur sich einstellt, und somit das Eintreten einer Wärmetönung durch die Wechselwirkung zwischen Salz und gelöstem Stoff erweist.

Aus diesem Grunde wurden auch hier einige Temperaturkoeffizienten für Jodlöslichkeiten ermittelt, die in der folgenden Tabelle 10 angeführt sind.

Tabelle 10.

Temperaturkoeffizienten.

ccm $Na_2S_2O_3$ für 10 ccm Lösung gesättigt an Jod bei verschiedenen Temperaturen.

	12·5°	20°	25°
H_2O	3·73	4·85	5·45
n. $NaCl$	7·9	10·3	11·38
n. KCl	8·6	11·1	12·6
n. KBr	52·8	65·6	72·2
n. KF	(2·1)	(4·7)	
	$\frac{l_0}{l}$.		
n. $NaCl$	2·12	2·08	2·08
n. KCl	2·36	2·29	2·33
n. KBr	14·1	13·5	13·4
n. KF	(0·563)	(0·97)	

Titer für Na_2SO_4 und K_2SO_4 gesättigt mit J_2 bei verschiedenen Temperaturen.

50 ccm Lösung = ccm $Na_2S_2O_3$.

	17°	25°
H_2O	21·7	27·8
½-n. Na_2SO_4	15	19·6
½-n. K_2SO_4	16·9	21·5
	$\frac{l}{l_0}$.	
½-n. Na_2SO_4	0·69	0·70
½-n. K_2SO_4	0·78	0·77

Die Bestimmungen enthalten sowohl Salze, bei denen eine Löslichkeitserniedrigung vorliegt, nämlich Na_2SO_4 und K_2SO_4, wie einige Haloide, bei denen infolge der bekannten und erheblichen Komplexbildung eine Reaktion zwischen Salz und gelöstem Stoff sicher ist.

Wie man aus dem Vergleich der Werte $\frac{l}{l_0}$, resp. $\frac{l_0}{l}$ ersieht, sind die Variationen für die verschiedenen Temperaturen jedoch ausserordentlich gering, sowohl im ersten, wie im zweiten Fall, und wir sehen hieraus, dass auch in solchen Fällen, wo zweifellos eine Reaktion vorliegt, der Temperaturkoeffizient sehr klein oder Null sein kann, oder, was dasselbe sagt, dass die Reaktionen einer ausserordentlich kleinen Wärmetönung entsprechen.

Man darf also zwar das Vorhandensein eines Temperaturkoeffizienten als Beweis für das Vorhandensein einer Wärmetönung und damit einer Reaktion zwischen Salz und gelöstem Stoff betrachten, darf aber nicht das Fehlen eines Temperaturkoeffizienten als Beweis einer fehlenden Reaktion ansehen, sondern muss bedenken, dass eine solche selbst in erheblichem Umfange nahezu ohne Wärmetönung sich abspielen kann.

Die Werte für KF sind eingeklammert, weil sie nicht einwandsfrei sind, denn es fand sich, dass eine zunächst ganz neutrale Lösung dieses Salzes nach einiger Zeit alkalisch wurde, wenn sie in einem Glasgefäss gestanden hatten. Die Versuche bei 12·5° wurden bei nur einstündigem Schütteln erhalten und dürften deshalb als annähernd richtig gelten, während die bei 20° ausgeführten über Nacht geschüttelt worden waren, wo wegen der längern Dauer und der höhern Temperatur der Angriff auf das Gas erheblich weiter gegangen sein müsste. Im letztern Fall ist also der höhere $Na_2S_2O_3$-Titer sehr wahrscheinlich auf die durch Hypojoditbildung vergrösserte Jodlöslichkeit zurückzuführen, während die grosse Löslichkeitsdepression, die aus dem Wert von 12·5° hervorgeht, in gutem Einklang mit den Befunden von Abegg und Riesenfeld beim Ammoniak stehen.

Löslichkeit in Gemischen.

Um zu prüfen, ob die oben für die Salzbeeinflussung der Löslichkeit als unzulänglich erkannte Anschauung der Verbindungsbildung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel in andern Fällen brauchbar sei, sind noch einige Löslichkeiten in gemischten Lösungsmitteln bestimmt worden, und zwar sowohl von H_2S wie von J_2 in Gemischen von Alkohol und Wasser und von Essigsäure und Wasser. Die Resultate enthält die folgende Tabelle 11.

Betrachtet man wieder die Lösung als eine Verbindung ihrer Komponenten, so hat man in diesem Dreikörpersystem die Möglichkeit zunächst von drei Verbindungen ins Auge zu fassen:

Tabelle 11.

Löslichkeit von H_2S in Gemischen von C_2H_5OH und H_2O bei 25°.

Mol% C_2H_5OH	Mol% H_2O	$\frac{l}{l_0}$
0·00	100	1·00
1·60	98	0·96
5·18	94·82	0·933
9·25	90·75	0·91
23·60	76·40	1·28
47·75	52·25	1·95
(100	0	nach Carius: 2·16)

Löslichkeit von H_2S in Gemischen von $CH_3COOH + H_2O$.

Mol% CH_3COOH	Mol% H_2O	
00	100	1·00
8·85	91·15	0·98
16·7	83·30	0·955
21·0	79	1·00
35·5	64·5	1·035
53·5	40·5	1·21
55·7	—	1·29
67·8	32·2	1·40
81·00	19·00	1·83
98·58	1·42	3·81

Tabelle 12.

Löslichkeit von Jod in Gemischen von $C_2H_5OH + H_2O$.

Mol% C_2H_5OH	Mol% H_2O	J_2-Normalität	$\frac{L}{l_1}$
0·0	100	0·0022	1·00
0·03	99·7	0·0024	1·09
0·06	99·4	0·0024	1·09
1·12	98·88	0·0023	1·05
1·83	98·27	0·0025	1·14
9·40	90·60	0·0059	2·68
13·48	86·52	0·0111	5·05
23·80	76·20	0·0617	28·1
50·80	49·20	0·4326	197
100	0·0	1·590	722
Mol% CH_3COOH	Mol% H_2O		
0·0	100	0·0022	
6·98	93·02	0·0049	2·23
16·40	83·60	0·0112	5·1
31·90	68·10	0·0331	15·0
55·70	44·30	0·0882	40·1
100	0	0·205	93
			40*

1. Lösungsmittel I + Gelöstes,
2. Lösungsmittel II + Gelöstes,
3. Lösungsmittel I + Lösungsmittel II,

zu welchen als komplizierend noch hinzukommen können etwaige Verbindungen, die diese drei untereinander eingehen können.

Lassen wir diese letztere Eventualität zunächst ausser Betracht, und bezeichnen wir die Löslichkeit des gelösten Stoffes im Lösungsmittel I mit l_1, die im Lösungsmittel II mit l_2, und nehmen wir weiter an, dass die Löslichkeit des gelösten Stoffes klein genug sei, dass seine Affinität die Massenwirkung bei der Verbindungsbildung von Lösungsmittel I und II nicht alteriere, so folgt daraus, dass ein Lösungsmittelgemisch von bestimmter Zusammensetzung ein Gemisch repräsentiert, das von den Mengenverhältnissen abhängige, aber für jedes solche Verhältnis bestimmte Quantitäten der drei chemischen Individuen:

freies Lösungsmittel I,
freies Lösungsmittel II, und
Lösungsmittelverbindung I + II

enthält.

Die Lösekraft des freien Lösungsmittels I ist l_1, die des Lösungsmittels II $= l_2$, die der Lösungsmittelverbindung sei vernachlässigt. Dann muss die Lösekraft einer gegebenen Mischung, die α freies Lösungsmittel I, β freies Lösungsmittel II enthält, nach der Mischungsregel betragen:

$$\frac{\alpha . l_1 + \beta . l_2}{\alpha + \beta}.$$

Die Richtigkeit der Annahme würde nun verlangen, dass für ein und dasselbe Lösungsgemisch (in dem die Werte α und β unveränderlich sein sollen) sich für verschiedene gelöste Stoffe die Lösekraft nach der gleichen Formel und mit denselben α- und β-Werten berechnen lässt, wenn man nur die für den betreffenden Stoff gültigen Grössen l_1 und l_2 einführt.

Die beiden Unbekannten α und β, die ja den Dissociationszustand der Lösungsmittelverbindung repräsentieren, kann man natürlich immer aus der Lösekraft des betreffenden Gemisches gegenüber zwei verschiedenen gelösten Stoffen bestimmen und die Richtigkeit der Voraussetzungen dadurch prüfen, dass mit den so gefundenen α- und β-Werten sich die Lösekraft dieses Gemisches auch gegen beliebige andere gelöste Stoffe berechnen lässt.

Da das Verhältnis $\frac{\alpha}{\alpha+\beta} + \frac{\beta}{\alpha+\beta}$ für ein und dasselbe Lösungs-

mittelgemisch $= 1$ ist, so kann man die Lösekraft für dieses Gemisch auch ausdrücken durch:

$$\gamma . l_1 + (1 - \gamma) . l_2,$$

und wie man sieht, hat man hier nur noch mit einer Unbekannten γ zu tun, die angibt, welcher Bruchteil der gesamten Lösekraft des Gemisches von dem freien Lösungsmittel l_1 herrührt. Zur Ermittlung dieser Unbekannten ist also nur eine Löslichkeitsbestimmung nötig (ausser der Kenntnis der Lösekräfte l_1 und l_2 der reinen Lösungsmittel).

Wir können also aus dem Vergleich zweier Löslichkeiten in ein und demselben Gemisch bereits ein Kriterium dafür gewinnen, ob die Voraussetzungen bei der Ableitung richtig waren.

Bemerkt sei noch, dass man als Massstab für die in freier Form vorhandenen beiden Lösungsmittel im Gemisch auch ihre Partialdrucke benutzen kann, die ja von ihrer Konzentration in der Lösung abhängig sind.

Berechnet man die γ-Werte für die obigen Messungen einerseits für H_2S, anderseits für J_2, so findet man, dass in der Tat bei den Essigsäure-Wasserlösungen eine verhältnismässig gute Übereinstimmung besteht, was jedoch bei den alkoholischen Lösungen nicht der Fall ist.

Auch die von Bodländer(4) mitgeteilten Messungen der Löslichkeiten von $NaNO_3$, $NaCl$ einerseits und Zucker anderseits in Alkohol-Wasser führen zu sehr verschiedenen γ-Werten für ein und dasselbe Lösungsgemisch, während sie für die beiden Salze befriedigend übereinstimmen, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist.

Tabelle 13.

γ-Werte für die Löslichkeit in Gemischen.

$L = \gamma l_1 + (1 - \gamma) l_2$ (l_1 = Löslichkeit in H_2O.)

Mol% CH_3COOH	$\gamma_{(H_2S)}$	$\gamma_{(J_2)}$
16·5	1·01	0·96
21	1·0	0·94
50	0·64	0·61
75	0·39	0·33

Mol% C_2H_5OH	γ_{NaNO_3}	γ_{NaCl}	γ_{Zucker}
50	0·056	0·057	0·103
74	0·26	0·22	0·49
90	0·62	0·49	0·84

Man muss allerdings bedenken, dass selbst nach der hier entwickelten Anschauung eine Übereinstimmung nur dann verlangt werden kann, wenn die Menge des gelösten Stoffes so klein ist, dass sie nicht in merkliche Konkurrenz mit den Affinitäten zwischen den beiden Lösungs-

mittelkomponenten treten kann. Diese Bedingung ist bei den stark löslichen Salzen und Zucker sicherlich nicht erfüllt, und es wäre daher von Wichtigkeit, den von Dawson (30) angegebenen sinnreichen Kunstgriff anzuwenden, statt der Löslichkeiten Verteilungen zu untersuchen, bei denen der zu verteilende Stoff in dem zu untersuchenden Lösungsmittelgemisch keine grosse Konzentration besitzt. Die Versuche Dawsons (30) selbst sind für die vorliegenden Überlegungen nicht auszubeuten, da er als gelösten Stoff ausschliesslich J_2 benutzt hat, während zur Feststellung der γ-Werte mindestens zwei gelöste Stoffe untersucht werden müssen.

Erwähnt sei jedoch, dass auch Dawson (30) auf Grund seines Versuchsmaterials zu dem qualitativen Schluss gelangt, dass die beiden Komponenten des Lösungsmittelgemisches partial miteinander in Verbindung treten. Diese Annahme allein reicht auch hin, um das Zustandekommen der Löslichkeitsminima zu erklären, wie sie von vielen Beobachtern bereits konstatiert worden sind, sowie überhaupt die Tatsache, dass fast durchweg die Lösekraft eines Lösungsmittelgemisches geringer ist, als sich nach der Mischungsregel aus der Lösekraft seiner Komponenten berechnen lässt. Das Löslichkeitsminimum würde dann diejenige Zusammensetzung des Gemisches bezeichnen, wo nach der Massenwirkung sich die grösste Menge von Lösungsmittelverbindung I + II gebildet hat, also das Minimum an freiem Lösungsmittel I und Lösungsmittel II übrig ist.

Im Einklang steht auch damit, dass die Lage des Löslichkeitsminimums nach Lubarsch (22) für die Gase O_2, H_2, CO_2 bei demselben Gehalt von 13·5 Mol% Alkohol liegen.

Das oben gefundene Minimum für die Löslichkeit von H_2S liegt offenbar ebenfalls bei ungefähr 13 Mol%.

Von Müller (21) ist auch konstatiert worden, dass das Minimum des Lösungsvermögens ungefähr mit dem Maximum der Wärmetönung beim Vermischen der Komponenten des Lösungsmittels zusammenfällt, und das spricht ebenfalls unverkennbar in dem Sinne, dass hier die grösste Menge der Verbindung der beiden Lösungsmittel sich bildet.

Dass deshalb das Lösungsmittelgemisch gerade eine rationale molekulare Zusammensetzung haben sollte, wie Müller (21) nachzuweisen sich bemüht, ist in Anbetracht des Dissociationszustandes natürlich nicht notwendig. Dass beim Jod in Alkohol-Wasser und in Essigsäure-Wasser kein Minimum der Löslichkeit eintritt, erklärt sich offenbar aus der grossen Löslichkeitsverschiedenheit in den beiden Komponenten; denn wie sich auch rechnerisch leicht ersehen lässt, muss sich das Minimum

am meisten ausprägen, wenn die beiden Löslichkeiten l_1 und l_2 einander gleich sind, und es muss verschwinden, wenn die eine Löslichkeit im Vergleich zur andern sehr gross wird. Das letztere trifft aber für das Jod zu.

Das Bestehen eines Löslichkeitsminimums für H_2S lässt sich übrigens auch für Glycerin-Wassermischungen konstatieren, denn wie Tabelle 4 zeigt, ist die Löslichkeit l_2 von H_2S in Glycerin gleich dem 0·86fachen der Löslichkeit l_1 von H_2S in Wasser.

Nach Lapage (31) hat ein Gemisch von gleichen Teilen Glycerin und Wasser nur die Lösekraft $0{\cdot}60 \times l_1$ gegenüber H_2S.

Was die Jodlöslichkeiten in Gemischen betrifft, so sei ausser auf die Arbeit von Dawson (30) noch auf die von Bruner (9) hingewiesen. Beim Vergleich der Löslichkeitskurve des Jods einerseits in Alkohol-Wasser, anderseits in Essigsäure-Wasser, fällt es auf, dass, vom Wasser ausgehend, bei Alkoholzusatz die J_2-Löslichkeit zunächst fast gar nicht wächst, während sie bei Essigsäurezusatz erheblich schneller ansteigt, so dass z. B. bei 2 Mol% Essigsäure die Löslichkeit erheblich grösser ist als bei dem gleichen Prozentgehalt Alkohol. Bei ungefähr 7 Mol% werden die Löslichkeiten gleich und steigen dann beim Alkohol erheblich höher als bei der Essigsäure. Qualitativ lässt sich dieses Verhalten wohl dadurch erklären, dass der Alkohol zunächst sehr vollständig mit dem Wasser in Verbindung tritt und daher nur sehr wenig von seiner eigenen Lösekraft betätigen kann, während bei Essigsäure die Affinität zum Wasser wahrscheinlich geringer ist, und daher sehr bald merkliche Mengen freier Essigsäure übrig bleiben, deren Lösungsvermögen auf das Jod zum Ausdruck kommt.

Diese Erklärungsweise steht jedenfalls in gutem Einklang mit den andern Kriterien bei Mischungen von Wasser und Alkohol, die stets auf eine erhebliche Reaktion zwischen beiden hindeuten. Beim Vergleich der H_2S-Löslichkeiten in den beiden Gemischen tritt ebenfalls, wenn auch in viel weniger ausgeprägtem Masse, die Tatsache hervor, dass das höhere Lösungsvermögen des Zusatzes zum Wasser im Falle Alkohol sich erst später geltend macht, als im Falle Essigsäure. Übrigens deutet bei der Jodlöslichkeit in Alkohol alles darauf hin, dass wegen ihrer auffallenden Grösse im Vergleich zu Wasser und selbst zu Essigsäure hier die Lösung zum überwiegenden Teil in der Bildung einer Verbindung besteht, wie auch vielfach (29), z. B. neuerdings von Lachman (32), bereits wahrscheinlich gehalten.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können folgendermassen angegeben werden:

1. Dampfdruckmessungen von H_2S aus salzhaltigen wässrigen Lösungen wurden nach dynamischer Methode ausgeführt, wobei einige gastechnische Kunstgriffe zur Anwendung kamen.

2. Löslichkeiten von H_2S in einer grössern Zahl von Salzlösungen wurden gemessen, und ihre Übereinstimmung mit den Resultaten von 1. ergab gute Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für H_2S in diesen Lösungen.

3. Die in 1. und 2. untersuchten Salzlösungen wurden auch auf ihr Lösungsvermögen für J_2 und Br_2 geprüft, und die bezüglich des Einflusses der verschiedenen Salze und ihrer Konzentration gewonnenen Resultate mit frühern Ergebnissen verglichen.

4. Einige Temperaturkoeffizienten der relativen Löslichkeitsbeeinflussungen wurden bestimmt, aus denen hervorgeht, dass auch trotz chemischer Wechselwirkung der Temperaturkoeffizient verschwindend sein kann.

5. Es wurden einige Löslichkeiten von H_2S und von J_2 in Gemischen von Essigsäure-Wasser und Alkohol-Wasser bestimmt und die Resultate mit den Konsequenzen einer chemischen Lösungstheorie verglichen, wobei in einigen Fällen Übereinstimmung, in andern starke Abweichungen konstatiert wurden.

Ich ergreife mit Vergnügen die Gelegenheit, Herrn Prof. Abegg für die Anregung zu dieser Arbeit, wie insbesondere für seine Hilfe bei der experimentellen Ausführung und für die im wesentlichen von ihm herrührenden theoretischen Überlegungen meinen wärmsten Dank abzustatten.

Litteratur.

(1) Setschenow, Diese Zeitschr. **4**, 117 (1889).
(2) Nernst, „ „ **4**, 372 (1889).
(3) Le Blanc und Noyes, „ „ **6**, 401 (1890).
(4) Bodländer, „ „ **7**, 308 (1891).
(5) Gordon, „ „ **18**, 1 (1895).
(6) Jahn, „ „ **18**, 8 (1895).
(7) Jakowkin, „ „ **20**, 38 (1896).
(8) Roth, „ „ **24**, 114 (1897).
(9) Bruner, „ „ **26**, 145 (1898).
(10) Bigelow, „ „ **26**, 493 (1898).
(11) Jakowkin, „ „ **29**, 626 (1899).

(12)	Euler,	Diese Zeitschr.	**31,**	360	(1899).
(13)	Gahl,	„ „	**33,**	178	(1900).
(14)	Rothmund,	„ „	**33,**	401	(1900).
(15)	Braun,	„ „	**33,**	721	(1900).
(16)	Just,	„ „	**37,**	342	(1901).
(17)	Whatmough,	„ „	**39,**	129	(1902).
(18)	Abegg und Riesenfeld,	„ „	**40,**	84	(1902).
(19)	Skirrow,	„ „	**41,**	139	(1902).
(20)	Fox,	„ „	**41,**	458	(1902).
(21)	Müller,	Wied. Ann.	**37,**	24	(1889).
(22)	Lubarsch,	„ „	**37,**	524	(1889).
(23)	Steiner,	„ „	**52,**	275	(1894).
(24)	Wells und Wheeler,	Zeitschr. f. anorgan. Chem.	**1,**	85	(1892).
(25)	Gaus,	„ „ „	**25,**	236	(1900).
(26)	Julius Meyer,	„ „ „	**30,**	113	(1902).
(27)	Konowalow,	Chem. Centralblatt 1900, I, 646. 938			(1900).
(28)	Rothmund und Wilsmore,	Diese Zeitschr.	**40,**	611	(1902).
(29)	Abegg,	Zeitschr. f. Elektrochemie	**7,**	677	(1901).
(30)	Dawson,	Trans. Chem. Soc.	**81,**	1086	(1902).
(31)	Comey,	Diction of Solubil.		S. 177	
(32)	Lachman,	Journ. Amer. Chem. Soc.	**25,**	50	(1903).
(33)	W. Biltz,	Diese Zeitschr.	**43,**	41	(1903).

Breslau, Ende März 1903.
Physik.-chem. Abteilung des Chem. Universitätslaboratoriums.

Referate.

64. Über gesättigte Lösungen analoger Salze von C. Rossi (Gazz. Chim. Ital. 1901, II, 502—510). Der Verf. vergleicht die Löslichkeitswerte einiger analoger Salze (Chloride, Bromide und Jodide der Alkalien, Bromide und Nitrate der Erdalkalien, Kobalt- und Nickelsulfat) und glaubt, die allgemeine Regel daraus ziehen zu können, dass die Verhältnisse der Löslichkeiten analoger Salze ganzzahlige Werte aufweisen. Wie man glauben kann, aus einem halben Dutzend Zahlen, die sich auf ganz willkürlich gewählte Temperaturen beziehen, eine allgemeine Regel ohne irgend einen theoretischen Grund ableiten zu können, ist geradezu unbegreiflich. Weiter kann man Sätze wie die folgenden lesen: „Die gesättigten Lösungen analoger Salze sind bestimmte, flüssige, leicht spaltbare chemische Verbindungen. Das Flüssigbleiben verdanken sie nicht dem Wasser, sondern dem gegenseitigen Einfluss zwischen Lösungsmittel und gelöstem Salz!" Über derartige Spekulationen weiter zu diskutieren hiesse offenbar Zeit und Mühe verlieren. *G. Bruni.*

---

65. Über die Löslichkeit analoger Salze von W. O. Rabe (Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 154—157). So wenig vertrauenswürdig die oben referierte Rossische Regel (?) scheinen möge, so hat sie doch einen warmen Anhänger in dem Herrn W. O. Rabe gefunden, der in derselben Richtung etwas noch Ausgezeichneteres leistet. Dass der Verf. z. B. die Tatsache, dass das Verhältnis der Löslichkeiten von Tl_2SO_4 und K_4SO_4 bei 15° den runden Zahlenwert 6, bei 62° den ebenfalls runden Zahlenwert 4 hat, ganz ernst als einen Triumph seiner Theorie angibt, macht wirklich stutzig. Er scheint doch übersehen zu haben, dass bei den zwischen 15 und 62° liegenden Temperaturen dieses Verhältnis durch alle möglichen nicht ganzzahligen Werte passieren muss. *G. Bruni.*

---

66. Über einige neue Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Körper in verdünnter Lösung von G. Guglielmo (Rendic. Accad. Lincei 1901, II, 232—239). Um das Molekulargewicht gelöster Körper zu bestimmen, schlägt Verf. die Anwendung psychrometrischer Methoden vor. In eine verschlossene Flasche, deren Boden mit einem Schicht der Lösung bedeckt ist, ragen zwei Thermometer; das eine hat eine blanke Kugel, das andere ist mit Filtrierpapier umwickelt, das mit dem Lösungsmittel befeuchtet ist. Infolge der verschiedenen Dampfspannung findet eine Verdampfung vom Lösungsmittel zur untenstehenden Lösung statt, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die von der Konzentration der letztern abhängig ist. Bei dem umwickelten Thermometer beobachtet man somit eine Temperaturerniedrigung. Das Molekulargewicht leitet man durch folgende Gleichung ab: $M = \text{Konst.} \cdot \text{Konzentr.}: (t - t^1)$, wo t und t^1 die Temperaturen des blanken, resp. des umwickelten Thermometers bezeichnen. Den Wert der Konstante hat man bei jedem Apparat empirisch zu bestimmen.

Anstatt der Temperaturmessung werden auch psychrometrische Bestimmungen durch Wägung oder die Anwendung einer Art von Taupunktspsychrometern vorgeschlagen.

Experimentelle Resultate, nach welchen man die Anwendbarkeit der Verfahren beurteilen könnte, werden nicht angegeben. *G. Bruni.*

---

67. Über den Einfluss niedriger Temperaturen auf die Änderungen des elektrischen Widerstandes des Seleniums durch Belichtung von A. Pochettino (Rendic. Accad. Lincei 1902, I, 286—288). Der Verf. untersucht die Widerstandsänderungen des Seleniums durch Belichtung bei gewöhnlicher Temperatur und bei dem Siedepunkt der flüssigen Luft. Als Lichtquelle diente eine elektrische Bogenlampe.

		Bei + 15°	Bei — 185°	
Widerstand im Dunkeln	$r =$	31·000	2600	Ohm
Widerstand bei der Belichtung	$r_1 =$	18·000	1900	Ohm
Photoelektrischer Effekt	$\frac{r-r_1}{r} =$	0·4	0·3	

Das Bestehen des Einflusses der Belichtung auch bei so niedrigen Temperaturen spricht entschieden gegen eine chemische Erklärung der Erscheinung, z. B. durch allotrope Umwandlung. *G. Bruni.*

---

68. Über den Einfluss von elektrischen Ladungen auf die Verdampfungsgeschwindigkeit von A. Pochettino (Rendic. Accad. Lincei 1902, I, 376—380). Ein Messingstab endigt oben mit einer kleinen flachen Schale, auf welcher sich ein Tropfen einer Flüssigkeit befindet; das Ganze wird in einen metallischen Behälter mit Glasfenstern eingeschlossen. Die Verdampfung wird durch einen Strom trockener Luft befördert; die Verdampfungsgeschwindigkeit wird durch Bestimmung des Durchmessers des Tropfens mittels Kathetometer gemessen. Der Messingstab und somit die Flüssigkeit kann mit einer elektrostatischen Maschine geladen werden. Bei Wasser und Anethol beobachtet der Verf. eine schwache, doch deutliche Verlangsamung der Verdampfung durch Einwirkung der elektrischen Ladungen. Ob das angewendete Verfahren, und die damit erzielten Resultate ganz zuverlässig sind, mag dahingestellt bleiben. *G. Bruni.*

---

69. Über die Anomalie des elektrischen Widerstandes der wässrigen Lösungen in der Nähe von 4° von T. Gnesotto (Atti R. Istituto Veneto 59, II, 987—1006). Lussana fand früher, dass der elektrische Widerstand wässriger Lösungen in der Nähe des Dichtemaximums des Wassers eine Anomalie aufweist. Deguisne konnte später diese Ergebnisse nicht bestätigen. Der Verf. führte sechs Versuchsreihen mit Lösungen von Buttersäure in Wasser (0·5 g im Liter) aus. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden unter Anwendung des Elektrodynamometers ausgeführt.

Als Ergebnis findet er, dass die Widerstandskurve zwischen 0 und 7° durch eine gerade Linie dargestellt wird, die jedoch bei der Temperatur des Dichtemaximums eine deutliche Krümmung besitzt. Die Beobachtungen Lussanas sind somit bestätigt. *G. Bruni.*

---

70. Über eine wahrscheinliche Anomalie der Oberflächenspannung des Wassers in der Nähe von 4° vorläufige Mitteilung von G. Vicentini (Atti R. Istituto Veneto **60**, I, 511—512). Im Anschluss an die Versuche seiner Schüler Lussana, Gnesotto, Pacher und Finazzi über die Änderung des Widerstandes und der innern Reibung von wässrigen Flüssigkeiten in der Nähe des Dichtemaximums des Wassers studiert der Verf. die Änderungen der Oberflächenspannung des Wassers mit der Temperatur zwischen 0 und 8°. Aus 141 Bestimmungen kann er folgenden Schluss ziehen: Die in Frage stehenden Änderungen können durch eine gerade Linie dargestellt werden; dieselbe bietet jedoch zwischen 3 und 4° eine merkliche Abkrümmung. Die Versuche werden fortgesetzt.

G. Bruni.

---

71. Über einige Gleichgewichte zwischen sauren Salzen und schwerlöslichen Salzen von G. Magnanini (Gazz. Chim. Ital. 1901, II, 542—549). Der Verf. veröffentlicht die Ergebnisse einiger von C. Grimaldi ausgeführten Versuche über den Einfluss eines Zusatzes von sauren Salzen auf die Löslichkeit schwer löslicher Salze. Die Löslichkeit des Weinsteins wird durch die Anwesenheit von Kaliumbisulfat erhöht. Weinstein erniedrigt die Löslichkeit des sauren Kaliumoxalats, erhöht dagegen diejenige des Calciumbiphosphats und des Gipses. Endlich auch die Löslichkeiten des Gipses und des weinsauren Calciums werden von Weinsäure vermehrt. *G. Bruni.*

---

72. Über die Bildung des Acetoxims von L. Francesconi und A. Milesi (Gazz. Chim. Ital. 1902, I, 425—436). Die Verff. studieren die Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit des Acetoxims und das hierbei eintretende Gleichgewicht. Der umkehrbare Vorgang: Aceton + Hydroxylaminchlorhydrat $\rightleftarrows$ Acetoxim + Salzsäure + Wasser, erfolgt ungefähr bis zur Bildung von zwei Dritteln der theoretischen Menge des Acetoxims. Dieses Resultat steht mit einigen frühern Versuchen von U. Prati (Gazz. Chim. 1894, II, 310), in welche sich vielleicht ein Rechenfehler eingeschlichen hatte, im Widerspruch.

Nebenbei bestimmt der Verf. die elektrische Leitfähigkeit einiger Hydroxylaminsalze, um zu sehen, ob sie merklich hydrolysiert sind:

V =	32	64	128	256	512	1024
Chlorhydrat μ_∞ =	135·95	134·32	138·98	140·01	144·69	143·23
Sulfat μ_∞ =	127·18	132·42	136·25	141·06	145·27	143·48
Phosphat μ_∞ =	68·89	62·12	55·40	49·88	45·87	44·44.

Da die bei verschiedenen Verdünnungen berechneten Zahlenwerte von μ_∞ nahezu konstant bleiben, so kann geschlossen werden, dass die in Frage stehenden Salze nur sehr wenig hydrolysiert sind. Zu demselben Resultate führen auch Versuche über den Einfluss, welchen Hydroxylaminsalze auf die Katalyse des Methylacetats ausüben. *G. Bruni.*

---

73. Über die beim Benetzen von Pulvern entwickelte Wärme. Erste Mitteilung von M. Bellati (Atti R. Istituto Veneto **59**, II, 931—947). Zweite Mitteilung von M. Bellati und L. Finazzi (Ebenda **61**, II, 503—524). Aus einer Reihe von Untersuchungen hatte früher T. Martini (Diese Zeitschr. **27**, 523; **28**, 739; **36**, 106 Ref.) den Schluss gezogen, dass das von Pulvern absorbierte

Wasser sich in einem ähnlichen Zustande wie Kristallwasser befindet. Die Verf. stellten die Versuche mit getrocknetem Siliciumdioxyd an und führten Temperaturmessungen (elektrothermisch bestimmt) und kalorimetrische Messungen (mittels Eiskalorimeter) aus.

Als spezifische Wärme des absorbierten Wassers finden sie Werte, die von 1·0 sehr wenig abweichen, während nach der Martinischen Hypothese diese Werte gleich 0·5 (spezifische Wärme des Eises) sein müssten.

Die Verff. beobachteten ferner Wärmeentwicklungen von derselben Grössenordnung durch Benetzen des Siliciumdioxyds mit andern Flüssigkeiten (Toluol, Chloroform, Pyridin, Amylalkohol, Äthyläther, Nitrobenzol) als Wasser und schliessen daraus, dass chemische Erklärungen der fraglichen Erscheinung abzulehnen seien.

Die Wärmemenge, die von gleichen aufeinanderfolgend absorbierten Portionen Wasser entwickelt werden, nehmen zuerst sehr schnell, dann langsam mit der zunehmenden Feuchtigkeit des Siliciumdioxyds ab. Vorher geglühtes Anhydrid entwickelt beim Benetzen weniger Wärme als nicht geglühtes. *G. Bruni.*

---

74. Untersuchungen über induzierte Radioaktivität von A. Sella (Rendic. Accad. Lincei 1902, I, 242—246 und 369—374). Der Verf. setzt seine interessanten Untersuchungen (Diese Zeitschr. **41**, 112 Ref.) fort und ändert seine Versuchsanordnung, indem er einer Metallplatte drei parallele Nadeln senkrecht gegenüberstellt. Das bedeutendste Ergebnis der vorläufigen Versuche, nämlich, dass die Radioaktivität der Platten auch dann eintritt, wenn sie mit dem positiven Pol der Influenzmaschine verbunden ist, wird hierbei nochmals bestätigt. Die Intensität der induzierten Aktivität hängt im höchsten Masse von dem Zustand der Atmosphäre des Arbeitsraumes ab. So ist sie fast gleich Null, wenn man in freier Luft oder in einem Zimmer mit offenen Fenstern operiert; viel stärker tritt sie in einem längere Zeit hindurch geschlossenen Raum ein, am stärksten in einem Keller. Um sehr auffällige Resultate zu bekommen, stellte nun der Verf. das System Platte/Nadeln in eine Kiste von 30 Litern Inhalt, auf deren Boden sich $^1/_2$ Kilo Thoriumoxyd befand. Nach einer halben Stunde ist die Platte auch gegen photographische Platten aktiv geworden, und zwar bekommt man eine Reproduktion der sogen. „Kundtschen Figuren"; die Radioaktivität ist somit auf die Zonen, welche den Nadelspitzen gegenüber standen, lokalisiert. Solche Wirkungen sind um so stärker, je länger die Luft in der Kiste vorher ruhig belassen worden war. Stellt man in dieselbe Kiste zwei Platten mit den entsprechenden Nadeln und elektrisiert eines dieser Systeme während einer Minute, dann auch für längere Zeit das zweite, so bleibt die erste Platte sehr stark, die zweite nur geringfügig aktiviert.

Die wirksamen Teilchen der Thoriumemanation können durch mechanisches Abfiltrieren getrennt werden; leitet man durch die obenerwähnte Kiste einen Luftstrom und stellt an die Ausführungsöffnung ein Wattefilter, so bleibt die herausströmende Luft ganz unwirksam; der Wattepfropfen hat inzwischen bedeutende Radioaktivität angenommen.

Setzt man die Nadeln und die Platte, anstatt mit den Polen einer Influenzmaschine, mit den Klemmschrauben eines Teslatransformators in Verbindung, so erhält man nur negative Erfolge.

Durch Elektrolyse einer sogen. „Auerflüssigkeit" des Handels (Lösung von Thoriumnitrat mit wenig Cernitrat in überschüssiger Salpetersäure) erlangt die negative Elektrode eine bedeutende Radioaktivität; die Elektrolyse einer Lösung von Urannitrat blieb dagegen erfolglos.

Wegen der vielen Einzelheiten muss auf die Originalarbeiten verwiesen werden. *G. Bruni.*

---

75. **Über das elektrische Verhalten der Flammen in einem elektrostatischen Wechselfeld** von G. C. De Rossi und A. Sella (Nuovo Cimento [5] 4, 94—130). Während über das Verhalten der Flammen unter der Einwirkung konstanter elektromotorischer Kräfte ziemlich zahlreiche und eingehende Untersuchungen vorliegen, fehlen die Angaben über die im Titel erwähnte Frage bisher fast vollständig.

Die von den Verff. benutzte Versuchsanordnung war die folgende: Zwischen zwei parallelen Metallplatten, die mit der sekundären Spirale eines Induktoriums verbunden sind (durch dessen primäre Spirale ein Wechselstrom geht), befindet sich die Flamme, welche durch ein Galvanometer mit dem Erdboden in Verbindung gesetzt ist. Die Stellung der Flamme wird geändert, und für jeden Punkt beobachtet man den vom Galvanometer angezeigten Strom. Es wurden verschiedene, sowohl durch Verbrennung von Gasen als flüssigen und festen Körpern gebildete Flammen untersucht.

Die meisten untersuchten Flammen verändern sich bedeutend in dem elektrischen Felde, indem sie sich der nächsten Platte nähern; gleichzeitig zeigt das Galvanometer einen positiven Strom. In dieser Weise verhalten sich die Flammen folgender Stoffe: Petroleumbenzin, Amylacetat, Alkohol, Leuchtgas, Leuchtgas mit Luft vermischt, Methan, Acetylen, Cyan, *NaCl*- und *RbCl*-Dampf (in Wasserstoffflammen), Kampfer, Paraffin-, Stearinkerze. Die Flamme des Phosphors verändert sich ebenfalls, gibt aber einen negativen Strom.

Ganz anders verhalten sich die Flammen von Schwefelkohlenstoff, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd, die ihre Form gar nicht ändern und keinen Strom geben.

Die Flamme des Leuchtgases nimmt auch in einem Drehfelde unter Erregung eines positiven Stromes eine andere Gestalt an.

In der folgenden Tabelle sind einige Zahlenwerte zusammengefasst:

Entfernung der Flammen von einer der Platten	Stromintensität in Ampère $\times 10^{-9}$						
	Amylacetat	Alkohol	Leuchtgas	Leuchtgas mit Luft	Acetylen	Methan	*NaCl*-Dampf in *H*-Flamme
15 cm	80	20	40	40	0	13	0
14 „	130	50	90	72	0	—	10
13 „	210	160	160	110	0	27	30
12 „	340	250	250	167	7	—	60
11 „	520	460	360	192	13	53	100
10 „	780	650	485	205	20	—	160
9 „	1040	940	595	215	27	80	280
8 „	1320	1360	735	220	53	93	400
7 „	—	1660	850	210	67	93	800
6 „	—	1700	900	192	120	107	1200
5 „	—	1680	—	155	150	133	—

Die Entfernung zwischen den zwei Platten betrug 30 cm. Die Verff. versuchen ferner, eine Erklärung der beobachteten Erscheinungen durch theoretische mathematische Erörterungen zu geben, die im Auszug sich nicht referieren lassen.

G. Bruni.

---

76. Über die Thalliumsesquioxydalaune, vorläufige Mitteilung von A. Piccini und V. Fortini (Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 451—453). Die Verff. erhielten Doppelsalze von der allgemeinen Formel: $Tl_2(SO_4)_3 . M_2SO_4 + 8H_2O$, wobei $M = K$, Rb, NH_4 ist. Die Bildung des entsprechenden Cäsiumdoppelsalzes scheint unmöglich zu sein, was die Misserfolge der Versuche von Locke (Am. Chem. Journal. **27**, 280) erklärt. Die Verff. konnten ferner, einerseits Mischkristalle von Ammoniumthallialaun mit gewöhnlichem Ammoniumalaun mit $24H_2O$, anderseits (labile) Kristalle des letztern mit $8H_2O$ erhalten. Die Analogie des dreiwertigen Thalliums mit Aluminium wird somit bestätigt. Eine ausführlichere Veröffentlichung wird demnächst erscheinen.

G. Bruni.

---

77. Über einige Vanadinverbindungen von der Form VX_2, von A. Piccini und L. Marino (Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 35—71). Herr Piccini, der schon früher zu unserer Kenntnis des dreiwertigen Vanadins wesentlich beigetragen hatte, beschäftigt sich hier mit der Chemie der untern Oxydationsstufe jenes Elements. Die Darstellung der Vanadosalze geschieht durch elektrolytische Reduktion der Vanadisalze oder der Vanadinsäure in saurer Lösung. Als zweiwertiges Element zeigt das Vanadin die grösste Ähnlichkeit mit den Metallen der Magnesiareihe, und insbesondere mit zweiwertigem Eisen. Die Vanadosalze sind blau bis rotviolett gefärbt.

Das Vanadosulfat, VSO_4, kristallisiert mit $7H_2O$, und seine Kristallform deutet auf Isomorphismus mit Eisenvitriol. Mit den Alkalisulfaten gibt es Doppelsalze der allgemeinen Formeln $VSO_4 . M_2SO_4 . 6H_2O$; unter diesen wurden Ammonium-, Kalium- und Rubidiumsalze dargestellt, die mit den entsprechenden Doppelsulfaten der Magnesiumreihe isomorph erscheinen. Da weder diese letztern, noch das einfache Sulfat zu genauern kristallographischen Messungen geeignet sind, stellten die Verff. Versuche über die Mischbarkeit des $VSO_4 . 7H_2O$ mit $FeSO_4 . 7H_2O$ und $MgSO_4 . 7H_2O$ an. Aus den gemischten Lösungen wurden tatsächlich Mischkristalle erhalten, deren Zusammensetzung hier wiedergegeben ist.

Mit $MgSO_4 . 7H_2O$	I	II	III
	$VSO_4 . 7H_2O$ in 100 Teilen	$VSO_4 . 7H_2O + MgSO_4 . 7H_2O$:	
in der Lösung	52·59	18·16	85·25
in den Kristallen (1. Fraktion)	53·7 (monoklin)	20·6 (trim.)	81·8 (monoklin)
„ „ „ (2. Fraktion)	33·6 (trimetrich)	22·2 „	—

Mit $FeSO_4 . 7H_2O$:	I	II	III
	$VSO_4 . 7H_2O$ in 100 Teilen	$VSO_4 . 7H_2O + FeSO_4 . 7H_2O$:	
in der Lösung	49·57	16·43	66·0
in den Kristallen	33·34 (monoklin)	6·75 (monoklin)	70·0 (monoklin)

Das Vanadochlorid wurde in Lösung, nicht aber in reinem Zustande gewonnen. Endlich geben die Verff. ein vollkommenes Bild der Reaktionen des Vanadoions, deren hauptsächlichstes Charakteristikum ihr grosses Reduktionsvermögen ist.

G. Bruni.

---

78. Über die Polarisation des Magnesiums in alkalischen Lösungen von A. Campetti (Nuovo Cimento [5] 2, 268—271). Der Verf. hat beobachtet, dass Magnesium sich als Anode ganz analog wie das Aluminium verhält, wenn es in alkalische Flüssigkeiten getaucht wird. Benutzt wurde Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1·064—1·220. Die Polarisationsspannung stieg bei der verdünntern Lauge von 1·6 bis 6·5, bei den konzentriertern von 1·9 bis 6·9 Volt. Leitet man durch ein Voltameter Magnesium | Natronlauge | Platin einen Strom, der durch einem rotierenden Unterbrecher 30mal pro Sekunde umgekehrt wird, so ist der von Magnesium zum Platin gehende Stromanteil sehr gering. Der Verf. glaubt also, dass die Magnesiumelektrode zur Verwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom in gewissen Fällen praktisch dienen könnte. Der Energieverlust ist nach kalorimetrischen Bestimmungen des Verf. circa 10—15 Prozent. *G. Bruni.*

---

79. Bestimmung der elektrolytischen Diffusion, der Überführungszahlen und der Beweglichkeit der Ionen von P. Straneo (Rendic. Accad. Lincei 1902, 1, 58—65 und 171—177). Die bisher zur Bestimmung der Überführungszahlen angewendeten Methoden haben den Nachteil, den Gebrauch von Membranen oder die Bildung zu starker Konzentrationsdifferenzen zu erfordern. Um diese Nachteile zu vermeiden, empfiehlt der Verf. eine neue Methode: zwei horizontale 1—5 mm entfernte Plattenelektroden befinden sich in einer Lösung eines Salzes desselben Metalles. Man leitet durch die somit gebildete Zelle einen Strom von bekannter Intensität und schliesst dann die Zelle mittels eines Kommutators über ein Galvanometer von sehr grossem Widerstand. Aus der beobachteten elektromotorischen Kraft der so gebildeten Konzentrationskette werden die von der erstern Stromzufuhr hervorgerufenen Konzentrationsdifferenzen an den beiden Elektroden berechnet. Es wurden einige Beobachtungen über Lösungen von Zinksulfat mit befriedigenden Resultaten ausgeführt. *G. Bruni.*

---

80. Über den Unterschied zwischen Polymorphismus und chemischer Isomerie von G. Bruni (Rendic. Accad. Lincei 1902, I, 386—389). R. Wegscheider hat unlängst (Wien. Monatshefte 22, 917) einige Kriterien für die Unterscheidung zwischen Polymorphismus und chemischer Isomerie vorgeschlagen. Der Verf. bringt nun einen weitern vor, indem er auf die fundamentalen Gesichtspunkte, welche die Phasenlehre zur Lösung solcher Fragen bietet, aufmerksam macht (vgl. Bakhuis Roozeboom, Diese Zeitschr. 28, 289). Unter zwei polymorphen Formen besitzt nur eine, von zwei chemisch Isomeren haben dagegen beide einen stabilen Schmelzpunkt im Sinne der Phasenlehre. Bei Gemischen der letztern wird es also möglich sein, zwei Schmelzkurven und einen eutektischen Punkt mindestens vorübergehend zu verwirklichen, was bei sehr leicht umwandelbaren Isomeren von Bancroft und seinen Schülern (Journ. of phys. Chem. 2, 143, 245, 376, 409; 3, 457) und bei Dimethylmaleïnat und -fumarat vom Verf. beobachtet wurde. Solche Schmelzkurven und eutektische Punkte existieren natürlich bei polymorphen Körpern nicht. *G. Bruni.*

Über Reaktionsbeschleunigungen und -hemmungen bei elektrischen Reduktionen und Oxydationen[1]).

Von

Rudolf Russ.

(Mit 11 Figuren im Text.)

Einleitung.

Seit geraumer Zeit lenkt der auffallende Umstand die Aufmerksamkeit auf sich, dass die Art des Verlaufes von elektrischen Reduktionsvorgängen in hohem Masse von dem Materiale der Kathode sich abhängig erweist. Man weiss, dass Reduktionsvorgänge, die bei Verwendung bestimmter Metallelektroden glatt verlaufen, an andern Elektroden sich kaum vollziehen. Die elektrische Reduktion des Chlorats in neutraler[2]) und saurer[3]) Lösung, die des Indigo[4]), des Kaffeïns[5]), sowie anderer Ketone sind Fälle dieser Art.

Anderseits führt die Reduktion an verschiedenen Metallen zu verschiedenen Reduktionsstufen desselben Depolarisators. So lieferten das

[1]) Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit boten mir Beobachtungen, die im Verlaufe längerer gemeinsamer Arbeiten mit meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Haber, unser Interesse erregt hatten. Durch äussere Umstände hat sich die Veröffentlichung dieser unserer, der vorliegenden Arbeit vorangegangenen Untersuchungen bisher verzögert. Über dieselben wird demnächst berichtet werden.

Herzlichen Dank möchte ich dem Vorstande des chemisch-technischen Institutes der technischen Hochschule Karlsruhe, Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. H. Bunte, und im besondern Herrn Prof. Dr. F. Haber für das freundliche Entgegenkommen und Interesse aussprechen, dessen ich mich bei Ausführung dieser Arbeit im genannten Institute erfreute.

[2]) Förster, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 386 (1897).

[3]) Voege, The Journ. of physic. Chem. **3**, 577 (1899).

[4]) Binz, Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 5 und 103 (1893). — Binz und Hagenbach, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 261 (1899). — Binz und Rung, Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 409.

[5]) Tafel, Diese Zeitschr. **34**, 187 (1900). — Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 604 (1902). — Tafel und Schmitz, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 281 (1902).

Nitrobenzol[1]), die Salpetersäure[2]) je nach dem Elektrodenmateriale verschiedene Produkte in verschiedenem Verhältnisse.

Von ebenfalls erheblichem Einflusse erweist sich die Struktur und Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden[3]). Platiniertes und blankes Platin, gewalztes und galvanisch niedergeschlagenes Metall wirken häufig sehr verschieden.

Früher als diese Wirkungen des Elektrodenmaterials auf den Verlauf von Reduktionsprozessen ist eine ähnliche Rolle bekannt geworden, die Beschaffenheit und Natur der Elektroden auf den Prozess der elektrolytischen Wasserzersetzung ausüben.

Seit der Entdeckung des Phänomens der galvanischen Polarisation vor nunmehr hundert Jahren durch Gautherot und Richter ist in überaus zahlreichen Untersuchungen die Polarisierbarkeit verschiedenster Metalle in Säure- und Alkalilösungen studiert worden[4]). Vor zehn Jahren hat Le Blanc[5]) den Begriff des Zersetzungspunktes definiert und gezeigt, dass an blanken Platin- und ähnlich an Goldelektroden dieser Wert bedeutend höher liegt als an platinierten Elektroden. Roszkowski[6]) mass die kathodischen Einzelpotentiale von Platin- und Silberelektroden, sowie mehrerer Amalgame, und fand, dass an glatten und scharf bearbeiteten Flächen die Polarisation eine erheblich höhere ist als an matten oder schwammigen. Dem Umstande der geringen Polarisierbarkeit an platinierten Flächen verdankt bekanntlich auch das Smeesche Element seine Wirksamkeit.

Vergleichende Versuche über das Elektrodenpotential, bei dem die Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung an verschiedenen Metallen einen bestimmten Grad, nämlich den der sichtbaren Gasblasenbildung erreicht, stellte Caspari[7]) an.

[1]) Elbs, Chemiker-Zeitung **17**, 209 (1895). — Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 473 (1895). — Löb, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 430 (1897). — Elbs und Silbermann, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 589 (1900). — Böhringer & Söhne, D. R. P. 116942 (1900); 117007. 121835. 123813 (1901); 127815. 130742 (1902). — Häussermann, Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, 380. — Chilesotti, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 768 (1901). — Eine zusammenfassende Besprechung gibt Löb, Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie **1**, 112 (1902).

[2]) Ulsch, Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 546 (1897). — Tafel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 289 (1902).

[3]) Vergl. besonders E. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 1 (1900), sowie Tafel, Diese Zeitschr. **34**, 187 (1900).

[4]) Eine ausführliche Zusammenstellung dieser Arbeiten findet sich in Wiedemanns Lehre von der Elektrizität (2. Aufl.) II. Band.

[5]) Diese Zeitschr. **8**, 299 (1891) und **12**, 333 (1893).

[6]) Diese Zeitschr. **15**, 267 u. 305 (1894). [7]) Diese Zeitschr. **30**, 89 (1899).

Er bezeichnete den Unterschied zwischen dem beobachteten Potential und dem einer reversiblen Wasserstoff-, resp. Sauerstoffelektrode als Überspannung des betreffenden Metalls gegenüber der Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung. Diese Überspannung ist eine sehr verschiedene und war am stärksten an gewissen unedlen Metallen und am Quecksilber. E. Müller[1]) hat ähnliche Unterschiede konstatieren können. Später hat Coehn[2]) die Casparischen Versuche wiederholt und erweitert.

Alle genannten Erscheinungen lassen erkennen, dass die Natur des Elektrodenmetalls bestimmend für die Höhe des Widerstandes ist, der sich dem Stromdurchtritte, also auch dem Ablaufe der Reaktion entgegenstellt, die mit diesem verknüpft ist.

Die Hemmung des Entstehens von Wasserstoff und Sauerstoff in Bläschenform ist meist aus dem Widerstande kapillarer Kräfte zu erklären versucht worden, die, wie in der ähnlichen Erscheinung des Siedeverzugs beim Entstehen der ersten Bläschen zu überwinden sind. Indes reicht diese Erklärung, wie Luggin[3]) gezeigt hat, für die Deutung der mehrere Zehntel Volt betragenden Überspannungen nicht aus. Anderseits schreibt man dem platinierten Platin eine in seinem hohen Lösungsvermögen für Wasserstoff begründete vermittelnde Rolle für die ungehemmte Entwicklung dieses Gases zu[4]).

Die Beeinflussung der Reduktionsprozesse durch das Elektrodenmaterial wird überwiegend als durch katalytische Wirkungen bedingt angesehen. Elbs[5]), später Binz[6]), suchten eine Erklärung in der Zwischenschiebung einer direkten Reduktion durch das Elektrodenmetall, eine Ansicht, die auch dem Wortlaute der Böhringerschen Patente[7]) zu Grunde liegt. Haber[8]) nimmt an, dass die „Reduktionsenergie" von dem Potentiale der Elektrode abhängt, welch letzteres an verschiedenen Metallen verschieden hohe Werte erreichen kann. Diese Auffassung hat insofern eine experimentelle Grundlage, als es Haber[9]) gelungen ist, zu zeigen, dass bei der Nitrobenzolreduktion an der gleichen Elektrode bei verschiedenen konstant erhaltenen Potentialwerten verschiedene

[1]) Loc. cit.
[2]) Diese Zeitschr. **38,** 609 (1901).
[3]) Diese Zeitschr. **16,** 700 (1895).
[4]) Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie (2. Aufl.) 1900, 232.
[5]) Loc. cit. [6]) Loc. cit.
[7]) Loc. cit.; vergl. ferner Chilesotti, loc. cit.
[8]) Grundriss der technischen Elektrochemie 1898, 431 und 524.
[9]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4,** 506 (1898).

Produkte erhalten werden können. Einen ähnlichen Standpunkt vertritt auch Bodländer in seiner Abhandlung: „Über langsame Verbrennung“[1]). E. Müller[2]), der die Wirkung des Elektrodenmaterials bei der kathodischen Polarisation an einer grössern Reihe anorganischer Salze (Jodate, Bromate, Chlorate, Nitrate, Bichromat), ferner an der Salpetersäure, der salpetrigen Säure, dem Hydrazin und Hydroxylamin studierte, erklärt die „Überspannung“ bei der Wasserstoffentwicklung aus einer Verzögerung der Wasserstoffmolekülbildung[3]) durch das Elektrodenmetall, das auch eine analoge Wirkung bei der elektrischen Reduktion ausüben könne. Daher träten auch bei dieser „Überspannungen“ auf, die sich darin äussern, dass erst bei einem bestimmten Potentialwerte ein „merklicher“ Strom durch den Elektrolyten geht. Daneben nimmt Müller noch einen spezifischen katalytischen Einfluss der Metalle auf bestimmte Reduktionen an, vermögedessen an einem Metalle bei niederer Spannung eine weitergehende Reduktion als an einem andern bei höherer Spannung stattfinden könne. Tafel[4]) sucht die Erklärung für den Umstand, dass Kaffeïn und andere Ketone speziell an Blei- und Quecksilberkathoden reduziert werden können, darin, dass an solchen die Entstehung der Wasserstoffmolekel aus den Wasserstoffionen und daher die Wasserstoffgasbildung gehemmt sei. Anderseits vermöchten die Wasserstoffionen direkt den Depolarisator zu reduzieren; durch erstern Umstand würde diese Reduktion bei höherm Potentiale stattfinden können und daher mit höherer „Reduktionsenergie“ verlaufen.

Das Studium des eigenartigen Einflusses, welchen das Elektrodenmaterial bei Reduktionsreaktionen auf die Höhe der Polarisation der Elektrode einerseits, auf den Ablauf der Reaktion an derselben anderseits auszuüben vermag, war dadurch erschwert, dass die Beziehungen, welche Höhe der Polarisation und Geschwindigkeit des Elektrodenvorganges verknüpfen, nur in einem einzigen Falle untersucht waren. Es war dies die Reduktion des Nitrobenzols, deren Studium Haber[5]) zur Auffindung einer Theorie der elektrischen Reduktion führte.

Seither konnten Haber und Russ[6]) in Erweiterung der Haber-

---

[1]) Ahrens' Sammlung chemisch-technischer Vorträge III, 432.

[2]) Loc. cit.

[3]) Diese Möglichkeit ist auch schon früher gelegentlich der Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft 1899 von Ostwald berührt worden. Vergl. Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 40.

[4]) Diese Zeitschr. **34**, 187 (1900).

[5]) Diese Zeitschr. **32**, 194 (1900).

[6]) Vergl. Anmerkg. S. 641.

schen Untersuchungen analoge Beziehungen an andern Reaktionen experimentell feststellen.

Diese Versuche zeigten in unzweideutiger Weise das Vorhandensein einer weitgehend gültigen, logarithmischen Beziehung, welche das Elektrodenpotential mit der Stromstärke, d. i. der Reaktionsgeschwindigkeit, und mit der Konzentration des Depolarisators verknüpft und den Reduktions-, bezw. Oxydationsvorgang an der Elektrode dynamisch vollständig bestimmt.

Es war ausser Zweifel, dass Änderungen im Reaktionsverlaufe in Änderungen der Strompotentialkurven zum Ausdrucke gelangen mussten.

Dies veranlasste mich, der interessanten und auch technisch wichtigen Frage über den spezifischen Einfluss des Elektrodenmaterials auf Reduktionsvorgänge näher zu treten.

Die Versuche, die ich zu dem Zwecke zunächst mit dem vielseitig untersuchten Nitrobenzol als Depolarisator vornahm, liessen bald erkennen, dass es nicht die Natur des Elektrodenmaterials allein ist, welche auf die Reaktionsgeschwindigkeit und somit auch auf die Polarisation der Elektrode bestimmend zu wirken vermag.

In überraschendem Masse spielt hier noch ein anderer Faktor, die Vergangenheit der Elektrode, eine Rolle, insofern, als man durch geeignete Vorbehandlung der Elektrode mit höhern Strömen dieselbe in einen „aktivern" Zustand zu versetzen vermag. Ich konnte so die Reaktionsgeschwindigkeit in manchen Fällen auf das mehr als 25fache ihrer ursprünglichen Grösse steigern oder entsprechend das Potential herabdrücken.

Frühere Versuche, am Natriumhypochlorit die von Haber, sowie Haber und Russ an andern Depolarisatoren festgestellten Beziehungen zu prüfen, hatten an diesem Materiale eine derartige Unbeständigkeit der Potentialwerte ergeben, dass auf sichere Messungen anscheinend verzichtet werden musste. Die Auffindung jener eigenartigen Wirkung der Vergangenheit der Elektrode löste dieses Rätsel insofern, als sich ergab, dass jene Wirkung bei verschiedenen Depolarisatoren — und verschiedenen Metallen — verschieden stark aufzutreten vermag und speziell beim Hypochlorit in ausserordentlicher Weise in Erscheinung tritt. Es gelang dann durch geeignete Vorbehandlung der Elektrode — wenn auch nur auf kurze Zeit — genügende Konstanz des Elektrodenzustandes zu erreichen und Messungen auszuführen, die analoge Beziehungen, wie an den andern Depolarisatoren erkennen liessen und die messende Verfolgung der Änderungen in der Reaktionsgeschwindigkeit in gleicher Weise gestatteten.

Diese Änderungen, die einerseits durch spezifische Wirkung des Elektrodenmaterials, anderseits durch den eben erwähnten Einfluss zu stande kommen, studierte ich ausser an den genannten Depolarisatoren Nitrobenzol und Natriumhypochlorit noch an Paranitrophenol, sowie an Chinhydron.

Allgemeiner Teil.

Die Geschwindigkeit elektrolytischer Zersetzungs-, sowie Reduktions- und Oxydationsvorgänge kann man bei entsprechender Versuchsanordnung durch die Messung elektrischer Grössen erschliessen.

Wir haben nur nötig, den Vorgang so zu leiten, dass er allein und ausschliesslich den durchtretenden Strom verbraucht. Die Stromstärke ist uns dann nach Faraday das Mass seiner Geschwindigkeit.

Zur Beurteilung der Geschwindigkeitskonstanten des Vorgangs bedürfen wir indes noch einer zweiten Grösse. Es ist ja leicht ersichtlich, dass wir einem — gleichgültig wodurch — stark gehemmten Vorgange die gleiche Geschwindigkeit erteilen können, die er ohne diese Hemmung besässe, und zwar dadurch, dass wir die Triebkraft, unter der er sich vollzieht, erhöhen. Bei elektrischen Vorgängen ist diese Triebkraft durch das Potential gegeben, und dessen Kenntnis ist somit die zweite Bedingung für eine Beurteilung der relativen Geschwindigkeit von Elektrodenvorgängen.

Ein Vergleich der Stromstärken elektrolytischer Reaktionen bei gleichen Spannungen einerseits, der Elektrodenpotentiale bei übereinstimmenden Stromstärken anderseits gibt uns also unter der angegebenen Bedingung ein Mass der relativen Geschwindigkeit der betrachteten Vorgänge, gestattet Einflüsse auf diese Geschwindigkeit zahlenmässig zu fassen.

Die Ursachen, aus denen sich Geschwindigkeitsänderungen bei elektrochemischen Vorgängen ergeben, können einesteils physikalischer Natur, anderenteils in chemischen Vorgängen begründet sein. Von erstern könnten Übergangswiderstände, die Notwendigkeit der örtlichen Verschiebung (Diffusion, Reibung), der Molekularorientierung[1]), endlich Wirkungen der Kapillarität[2]) und Adhäsion in Frage kommen.

Dass die einfache Aufnahme und Abgabe elektrischer Ladungen in ihrer Geschwindigkeit in messbarer Weise begrenzt sei, ist allen Er-

[1]) Vergl. van't Hoff, Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie, Heft 1, 202 ff. (1898).

[2]) Vgl. Luggin, loc. cit.; Ostwald, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 40 (1899).

fahrungen nach höchst unwahrscheinlich. Indes hat man es mit reinen Vorgängen dieser Art fast nie zu tun. Stets erfolgen gleichzeitig andere Änderungen physikalischer Natur (z. B. des Aggregatzustandes etc.) oder Molekelbildungen, resp. -spaltungen.

Es gelingt bei entsprechender Versuchsanordnung, nämlich durch äusserst intensive Rührung bei nicht zu geringer Konzentration, den Einfluss der einseitig gerichteten Diffusion — Verarmungserscheinungen — weitgehend auszuschliessen[1]). Dies ist in den vorliegenden Versuchen geschehen.

Die Abwesenheit von Übergangswiderständen ist leicht sicher zu stellen.

Vergleicht man unter so gewählten Versuchsbedingungen bei elektrischen Reduktions- und Oxydationsvorgängen die Stromstärken und Elektrodenpotentiale, die sich bei Verwendung von verschiedenen Metallelektroden ergeben, so findet man, dass die Geschwindigkeit der Depolarisation im höchsten Masse von dem Materiale der Elektrode abhängt. Wie in den eingangs citierten Fällen in Bezug auf die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung treten auch hier relative „Überspannungen" in dem Sinne auf, dass der Potentialpunkt, bei welchem ein gewisser Depolarisator mit einer bestimmten Stromstärke reduziert werden kann, an verschiedenen Kathoden sehr verschieden hoch liegt.

Auf die Analogie der Casparischen „Überspannungs"phänomene und der ähnlichen in Gegenwart von Depolarisatoren beobachtbaren Erscheinungen hat Erich Müller[2]) zuerst hingewiesen. Doch fasst E. Müller die letztern nicht in dem eben definierten relativen Sinne auf, vielmehr bezeichnete er als „Überspannung" einer Elektrode in Gegenwart eines Depolarisators den Unterschied zwischen dem Potentiale der Elektrode im unpolarisierten Zustande und dem Potentialwerte, bei welchem ein „merklicher" Stromdurchgang stattfand.

Dieser Auffassung möchte ich mich nicht anschliessen, denn einesteils ist das freiwillige Potential im unpolarisierten Zustande nur in dem recht seltenen Falle einer umkehrbaren Reaktion ein definierter Wert, andernteils ist der Begriff des „merklichen" Stromdurchganges unsicher. Bei umkehrbaren Elektroden tritt vom ersten Momente der Polarisation an dauernder Strom durch den Elektrolyten. Dies gilt auch für irreversible Elektroden, doch ist hier das freiwillige Potential ein

[1]) Man kann sich hiervon dadurch überzeugen, dass man prüft, ob Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf den elektrischen Zustand der Elektrode keinen Einfluss mehr ausübt.

[2]) Loc. cit.

von der Gassättigung der Elektrode abhängiger Zufallswert, der bei Beginn der kathodischen Polarisation mit rasch wachsender Wasserstoffsättigung der Elektrode sehr rasch ansteigt, so dass die Strompotentialkurve sich anfangs kaum merkbar hebt.

Ich habe festgestellt, dass in der Lösung des gleichen Depolarisators beim Vergleiche gleich grosser und gleich geformter Elektroden verschiedenen Materials und ferner auch beim Vergleiche ein und derselben Elektrode in verschiedenen durch die vorangehende Polarisation bedingten Zuständen an der Elektrode bei gleichen Stromstärken sehr verschiedene Potentialwerte, bei gleichen Potentialen sehr verschiedene Stromstärken herrschen können. Diese Erscheinungen will ich weiterhin einfach als relative Hemmungen, bezw. relative Beschleunigungen — allgemein als Geschwindigkeitsänderungen — des Elektrodenvorganges bezeichnen. Als solche kann man sie ja stets auffassen, ohne damit zunächst eine bestimmte Vorstellung über die Art dieses Vorganges verbinden zu müssen. Normalfall für den Vergleich ist mir im allgemeinen das Verhalten des blanken Platins nach mässiger vorheriger Polarisation gewesen.

E. Müllers oben genannte Untersuchungen waren ähnlich denen Casparis durchgeführt worden. In beiden Fällen, also sowohl bei den von Müller studierten Reduktionsreaktionen, wie bei der Wasserzersetzung ist eine sprungweise Änderung des Elektrodenzustandes, das Auftreten von „Knickpunkten" beschrieben worden.

Meine Versuche lehrten mich indes, dass bei der Polarisation in Gegenwart von Depolarisatoren der Verlauf in kontinuierlicher Kurve die Regel bildet, und zwar ganz besonders dann, wenn die Elektrode bereits vorher polarisiert worden ist. Man kann aber anderseits, besonders bei raschem Arbeiten mit vorher unpolarisierter Elektrode unter Umständen nicht bloss scharfe Knicke, sondern sogar Sprünge der Kurve beobachten. Wie bereits erwähnt, konnte ich nun feststellen, dass der Zustand vieler Elektroden unter dem Einflusse der Polarisation eine — raschere oder langsamere — Änderung erfährt in dem Sinne, dass — bei gleichem Potentiale — höhere Ströme durch den Elektrolyten gehen als vorher. Diese Änderung kann sprungweise auftreten und führt dann zu einem Knicke der Strompotentialkurve. Meist hat nun die Elektrode, sobald sie einige Zeit polarisiert worden ist, einen stabilen Zustand erreicht, und misst man jetzt unter Variation der Ströme die zugehörigen Potentialwerte, so findet man kontinuierliche Kurvenbilder, die einen logarithmischen Charakter haben.

Die stärksten und raschesten Änderungen des Elektrodenzustandes traten in solchen Fällen und bei solchen Metallen auf, bei denen vorher eine besonders hohe relative Hemmung vorhanden war. So ging an einer Nickelelektrode in alkoholisch-alkalischer Nitrobenzollösung ohne vorherige Polarisation bei Potential + 0·480 Volt Ostwaldscher Zählung ein Strom von 0·213 Ampère pro qdm durch den Elektrolyten, während an einer Platinelektrode im gleichen Elektrolyten unter ganz gleichen Umständen bei diesem Potentiale über 10 Ampère pro qdm herrschten. Die Strompotentialkurve der Nickelelektrode wies an der genannten Stelle einen scharfen Knick auf. Nachdem ich längere Zeit mit starken Strömen — etwa 7 Ampère pro qdm — polarisiert hatte, vermochte bei demselben Potentialwerte wie früher nicht weniger als die 26fache Stromstärke, nämlich 5·4 Ampère pro qdm den Elektrolyten zu passieren. Während vorher bei einer Stromdichte von 3·3 Ampère pro qdm bereits heftigste Wasserstoffentwicklung aufgetreten war, gingen nachher Ströme von mehr als 7 Ampère pro qdm durch den Elektrolyten, ohne dass Wasserstoff auftrat.

Dieser durch andauernde Polarisation entstandene „aktive" Elektrodenzustand ist von sehr verschiedener Beständigkeit. In Fällen, in denen es sich, wie in dem citierten, um so überaus starke Veränderungen handelt, pflegt die Stabilität des Elektrodenzustandes eine sehr geringe zu sein. Die Aktivität verliert sich in solchen Fällen mitunter plötzlich nach Art labiler Zustände. Eine momentane Stromunterbrechung beispielsweise kann hierzu den Anlass geben. Durch entsprechende Bedingungen, besonders sehr rasches Arbeiten, gelingt es meist, einen befriedigend stationären Zustand der Elektrode während der Messdauer aufrecht zu erhalten und in verschiedenen rasch nacheinander ausgeführten Messreihen übereinstimmende Strom- und Potentialwerte zu fassen.

Es wurde eben festgestellt, dass Elektrodenreaktionen

1. durch die Natur des Elektrodenmaterials,
2. durch vorangehende Polarisation der Elektrode

Hemmungen und Beschleunigungen erfahren können. Dem Studium dieser beiden Einflüsse ist die vorliegende Untersuchung gewidmet. Es ist bekannt, dass sie nicht die einzigen sind, welche, bei konstanter Temperatur und Druck, die Geschwindigkeit von Elektrodenvorgängen zu beeinflussen vermögen.

In ein zum grössten Teile noch völlig dunkles Gebiet führen vereinzelte andere Beobachtungen. In gewissen Fällen vermag der Zusatz bestimmter Stoffe Reaktionen auszulösen oder Beschleunigungen zu er-

zeugen. Ich erinnere an Ihles[1]) Untersuchung über die Wirksamkeit der salpetrigen Säure bei der Depolarisation durch Salpetersäure, an Schaums[2]) Beobachtung einer Erhöhung der Einstellungsgeschwindigkeit einer Sulfat—Sulfidelektrode durch einen Tropfen Benzylalkohol. Hittorfs[3]) Versuche über das Chrom lassen Hemmungen der Ionisation dieses Metalls unter bestimmten Umständen vermuten. Die eigenartige Verzögerung der Hypochloritreduktion durch Zusatz kleiner Mengen Chromat wird von E. Müller[4]) auf die Bildung eines Diaphragmas zurückgeführt. Einige Beobachtungen an Wasserstoffelektroden deuten auf eine Beeinflussung ihrer Einstellungsgeschwindigkeit durch bestimmte Stoffe[5]). Auf Beobachtungen, die ich in dieser Hinsicht machte, hoffe ich späterhin zurückkommen zu können.

Bei der Reduktion verschiedenartiger Depolarisatoren an gewissen Metallen — besonders Zink, Blei, Quecksilber, an denen man eine starke Hemmung der Wasserstoffentwicklung (Überspannung) gefunden hat — sind auffallend energische Reduktionswirkungen beobachtet worden. Diese Beobachtungen sind schon eingangs citiert worden und seien hier kurz besprochen.

Elbs[6]) hatte gefunden, dass bei der Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lösung bei Verwendung von Zinkkathoden Anilin in guter Ausbeute erhalten wird, während dies bei Anwendung von Platin als Elektrodenmaterial nicht gelingt, dann vielmehr niedere Oxydationsstufen: Hydrazobenzol (Benzidin), Azoxybenzol, Para-Amidophenol entstehen. In essigsaurer Lösung entstand Anilin als Hauptprodukt, wenn man Bleikathoden verwendete. Gleichartige Beobachtungen machten Voigt[7]) an Zink-, Löb[8]) an Bleikathoden. In neuerer Zeit haben Böhringer & Söhne in Waldhof-Mannheim diese eigenartige Wirkung des Elektrodenmaterials technisch nutzbar zu machen gewusst. Nach ihren Patenten[9]) soll Nitrobenzol in saurer Lösung an Zinn-, sowie Kupferelektroden, ferner an indifferenten Elektroden bei Zusatz von Zinn-, Kupfer-, Eisen-, Chrom-, Blei- oder Quecksilbersalzen, sowie suspendierter Metalle glatt zu Anilin reduziert werden. Neuerdings gelang

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 577 (1896).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 483 (1901).
[3]) Diese Zeitschr. **25**, 729 (1898).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 469 (1899); **8**, 909 (1902).
[5]) Vergl. Panchaud de Bottens, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 307 (1902).
[6]) Loc. cit.
[7]) Elektrochem. Zeitschr. **1**, 162 (1897).
[8]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 430 (1897).
[9]) Loc. cit.

dies auch in alkalischer Lösung, wodurch es möglich wurde, die Reaktion mit der Chlor—Alkalielektrolyse zu verknüpfen. Das Verfahren erweist sich von hohem technischen Interesse und scheint bereits in das Stadium der Betriebsfähigkeit getreten zu sein.

Ulsch[1]) beobachtete, dass Salpetersäure bei Gegenwart von Kupfersalzen glatt in Ammoniak übergeführt werden kann, während sich an Platinelektroden die niedern Stickoxyde bilden. E. Müller[2]) fand an Zinkkathoden starke Ammoniakbildung, nicht aber an Platin. Tafel[3]) gelang es in neuester Zeit, Salpetersäure an Kupferelektroden zu Ammoniak, an Quecksilberelektroden glatt zu Hydroxylamin zu reduzieren. Letztere Reaktion hat ebenfalls bereits zur technischen Verwertung geführt.

F. Förster[4]) konnte an Eisenelektroden Alkalichlorat in neutraler Lösung zum Chlorid reduzieren, was an andern Metallen nicht gelang. Ähnlich konnte Voege[5]) in saurer Lösung Chlorat an Zink- und Kadmium-, nicht aber an Platinkathoden reduzieren. Binz[6]) fand, dass Indigo an Zinkelektroden verhältnismässig leicht reduzierbar ist, an Platinelektroden kaum.

Pyridin lässt sich speziell an Bleikathoden mit 95 % Ausbeute in Piperidin überführen[7]).

Tafel[8]) gelang es, unter Anwendung von Blei- und Quecksilberkathoden Strychnin und besonders das Kaffeïn und andere Ketone glatt zu reduzieren, während dies an andern Metallen nicht gelang, ja durch die Anwesenheit selbst geringer Mengen anderer Metalle im Elektrolyten, die sich an der Kathode niederschlugen, verhindert wurde.

Schon die ersterwähnte Beobachtung Elbs hatte eine rege Diskussion dieser Frage hervorgerufen. Während einige Forscher eine direkte chemische Reduktion durch das Elektrodenmetall, das durch den Strom immer wieder gefällt werde, annehmen, die rascher verlaufe als die direkte elektrochemische Reduktion, wird von anderer Seite die zuerst von Haber aufgestellte Ansicht vertreten, dass es sich in diesen Fällen um eine Erhöhung der „Reduktionsenergie" infolge des höhern Kathodenpotentials handle. Drittens endlich wurden katalytische Wirkungen des Elektrodenmetalls angenommen.

---

[1]) Loc. cit.
[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **26**, 1 (1900).
[3]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **31**, 289 (1902).
[4]) Loc. cit. [5]) Loc. cit. [6]) Loc. cit.
[7]) Ahrens, Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 578 (1896).
[8]) Loc. cit.

Für die erstgenannte Auffassung sprechen bisher in keinem Falle zwingende Beweise, und sonach wird man komplizierende Annahmen dieser Art nicht gern machen.

Auf eine Änderung der „Reduktionsenergie" mit dem Kathodenpotential schloss Haber[1]) aus den Ergebnissen der Reduktion des Nitrobenzols mit „abgestuftem Kathodenpotential". Bei bestimmtem, festgehaltenem Potentiale wurden an derselben Elektrode bestimmte Reduktionsstufen, und zwar um so höhere, je höher jenes Potential war, erhalten. Danach erschien es nicht überraschend, dass gerade an solchen Metallen, an denen, wie am Zink hohe Potentiale herrschen, auch hohe Reduktionsstufen auftreten.

Wie erwähnt, konnte ich feststellen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit an verschiedenen Metallen bei gleichem Potentiale eine äusserst verschiedene ist. Daraus folgt, dass spezifische hemmende und beschleunigende Einflüsse des Elektrodenmaterials bestehen. Sie kommen in dem Verlaufe der Strompotentialkurven zum Ausdruck und sind auch mathematisch fassbar gewesen. Diese Einflüsse zeigen zum Teil den typischen „katalytischen" Charakter.

Man hat, wie oben gesagt, die Begünstigung bestimmter Reaktionen durch das Elektrodenmaterial auch allgemein aus katalytischen Wirkungen zu erklären versucht und dabei naturgemäss an beschleunigende Einflüsse gedacht. Ich fand nun aber, dass gerade an gewissen unedlen Metallen im Gegensatz zu Platin (oder Gold) das Gegenteil, nämlich starke Reaktionshemmungen auftreten. Der scheinbare Widerspruch zwischen der Beobachtung energischer Reduktionswirkung und der von Reaktionshemmung scheint mir aber leicht lösbar. Reduziert man z. B. Nitrobenzol einmal an einer Platinkathode, das andere Mal an einer Eisen-, Nickel- oder Zinkkathode gleicher Grösse, und zwar in allen Fällen mit gleicher Stromstärke, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit in allen Fällen gleich — die Entwicklung von Wasserstoff und sonstige Nebenreaktionen seien ausgeschlossen —, das Elektrodenpotential aber an den letztgenannten Kathoden, insbesondere am Zink ist bedeutend höher. Das bedeutet offenbar, dass an diesen Kathoden Hemmungen bestehen, die uns nötigen, höhere elektrische Triebkraft anzuwenden, um die gleiche Reduktionsgeschwindigkeit zu erzielen wie an der Platinkathode. Dann aber kann — stets notwendig ist dies nicht, wie gleich zu besprechen sein wird —, jene Verschiebung im Verhältnis der Einzelnreaktionen auftreten, die früher Haber gefunden hat, das Entstehen der höhern Reaktionsstufen wird begünstigt.

[1]) Loc cit.

Durch hemmende Wirkungen auf den Gesamtvorgang an der Elektrode kann also das Entstehen bestimmter Produkte begünstigt werden. Offenbar kann aber auch durch Hemmung einzelner bestimmter Reaktionen der Ablauf anderer bevorzugt oder überhaupt erst ermöglicht werden. Ein solcher Fall liegt wohl in der Begünstigung von Reduktionen an solchen Elektroden vor, an denen die Wasserstoffentwicklung stark gehemmt ist. Tafel[1]) hat darauf schon vor längerer Zeit hingewiesen.

Dass anderseits Elektrodenreaktionen durch direkte katalytische Beschleunigung seitens des Elektrodenmaterials gefördert werden können, wird weiterhin noch mehrfach gezeigt werden.

Aus dem oben erwähnten Zusammenhange zwischen Elektrodenpotential und Reaktionsverlauf folgt keineswegs — ich betone dies, weil man dieser Auffassung in der Literatur begegnet —, dass der Reaktionsverlauf, gleichviel an welchem Metall er stattfindet, nur vom Zahlenwerte des Elektrodenpotentials allein abhänge. Bestimmend ist vielmehr naturgemäss neben dem Potentialwerte die Beziehung, in welcher das Potential mit der Stromstärke und mit der Konzentration des Depolarisators steht[2]). Diese Beziehung aber wechselt an verschiedenen Metallen und kann sich auch an einem und demselben Metalle durch den Einfluss der Polarisation ändern. Für die Art, wie sie wechselt, konnte ich aus meinen Beobachtungen zwei grundsätzliche Fälle ableiten.

In dem einen Falle erfolgt eine Änderung, die bewirkt, dass wir an dem einen Metalle bei jedem gegebenen Potentialwerte jeweils die $n$fache Stromstärke aufwenden müssen, als an dem andern Metalle zur Erreichung desselben Potentialwertes erforderlich ist. Das bedeutet: Es hat sich lediglich eine der Stromstärke proportionale Konstante geändert. In diesem Falle wird die Potentialverschiedenheit, welche die beiden Metalle aufweisen werden, wenn wir sie anderseits bei gleichen Stromstärken vergleichen, ebenso gross sein, als wenn wir an einem und demselben Metalle die $n$fache, bezw. $1/n$telfache Stromstärke wirken liessen. Man kann daher hier auch dieselben Wirkungen einer Änderung der Triebkraft der Reaktion erwarten, welche an einem und demselben Metalle bei Änderung des Potentials durch Verwendung grösserer oder geringerer Stromdichten — ich erinnere an die oben erwähnte Nitrobenzolreduktion mit abgestuftem Kathodenpotential — auftreten.

---

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 187 (1900).

[2]) Vergl. auch Haber, Diese Zeitschr. **32**, 265 und 266 (1900).

Die zweite Art, in der ich die genannte Beziehung an verschiedenen Metallen unterschieden fand, äussert sich darin, dass man an einem Metalle bei jeder gegebenen Stromstärke jeweils ein $n$fach so hohes Potential findet als bei der gleichen Stromstärke an dem andern Metalle. Es muss sich somit in diesem Falle eine der elektromotorischen Kraft proportionale Konstante geändert haben. In diesem Falle entspricht das höhere Potential an dem einen Metalle keineswegs einer höhern Triebkraft der Reaktion an diesem Metalle.

Deutlich folgt aus dem Gesagten die oben betonte Notwendigkeit, dass die Kenntnis der Beziehung des Potentials zu den genannten andern Grössen die Voraussetzung bildet, um aus dem Potentialwerte Schlüsse auf den Reaktionsverlauf ziehen zu können.

Es gelingt, die eben beschriebene eigenartige Doppelnatur der Wirkung des Elektrodenmaterials zahlen- und formelmässig zu fassen.

Verfolgt man den Verlauf der Kurve, der sich ergibt, wenn man bei Gegenwart eines Depolarisators von bestimmter Konzentration wechselnde Ströme durch den Elektrolyten sendet unter Messung der zugehörigen Elektrodenpotentiale, so beobachtet man mehr oder weniger scharf die Form einer logarithmischen Linie, eine Tatsache, die Haber[1]) zuerst am Nitrobenzol aufgefunden und theoretisch begründet hat.

Nimmt man die Messung so vor, dass die Stromstärken jeweils verdoppelt werden, so findet man die sich ergebenden Potentialintervalle entweder konstant oder einem bestimmten Grenzwerte zustrebend. Es entspricht dieses Verhalten Funktionen von der Form:

$$1.\quad E = k \log J \pm K,$$

bezw.:

$$2.\quad E = k \log (J \pm \varkappa) \pm K,$$

wo E die elektromotorische Kraft (Elektrodenpotential), J die Stromstärke bedeutet, während k, K und $\varkappa$ Konstanten sind[2]).

Ich machte nun die Beobachtung, dass die eben erwähnten Potentialintervalle, die sich bei Stromverdoppelung ergeben, an verschiedenen Metallelektroden in gewissen Fällen sehr verschiedene Grösse aufweisen, in andern Fällen hingegen an den verschiedenen Elektrodenmaterialien annähernd gleich sind, während die Höhe der Potentialwerte selbst bei den korrespondierenden Stromstärken an den verschiedenen Elektroden stark verschieden ist. Es kommen hier also zwei verschiedenartige Einflüsse des Elektrodenmaterials auf den

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 193 (1900).

[2]) Über diese Verhältnisse wird von Haber und Russ demnächst eingehend berichtet werden. Vergl. Anm. S. 641.

Reaktionsverlauf zum Ausdrucke. Einerseits verändern sich die Intervalle von Metall zu Metall, anderseits bleiben die Intervalle, während die Zahlenwerte des Potentials sich verschieben. Mathematisch bedeutet das erste eine Änderung des Differentialquotienten, der Krümmung der Kurve, das zweite eine Änderung der Integrationskonstanten, eine parallele Verschiebung der Kurve. In der Mehrzahl der Fälle waren die Kurven integrabel und führten auf logarithmische Funktionen der oben citierten Form 1. Dann bedeutet die erstere Wirkung offenbar Änderung der multiplikativen Konstante k, die zweite eine solche der additiven Konstante K.

Erschwerend für die Erkenntnis der geschilderten Verhältnisse war es, dass jene beiden, in ihrer Wirkung verschiedenen, hemmenden Einflüsse des Elektrodenmaterials fast nie rein auftreten, vielmehr gewöhnlich nebeneinander, doch in sehr verschiedenen gegenseitigen Verhältnissen.

Ein wichtiges Hilfsmittel boten hier gewisse theoretische Vorstellungen, die sich vom Standpunkt der Haberschen Theorie der elektrolytischen Reduktion gewinnen lassen.

Die Grundzüge dieser Theorie seien hier kurz wiedergegeben[1]).

Haber ging von Nernsts Gleichung:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P}{p}$$

aus. Die Konzentration des an der Elektrode wirksamen reduzierenden Agens — Wasserstoff, Natrium u. s. w., sei es im atomistischen, sei es im molekularen Zustande — kann stets proportional einer allgemeinen — m^{ten} — Potenz des Lösungsdruckes P gesetzt werden:

$$C_R = (\mathfrak{f}.P)^m.$$

C_R ist die genannte Konzentration, m die elektrochemische Wertigkeit des reduzierenden Agens, $\mathfrak{f}$ die Proportionalitätskonstante. Haber wendete nun auf den Reduktionsvorgang, der sich an der Kathode abspielt, die Geschwindigkeitsgleichung des Massenwirkungsgesetzes an:

$$\frac{dC}{dt} = \varkappa_\alpha C_R^v . C_A^{u'} - \varkappa_\beta C_B^{n''}.$$

Hier bedeuten: C_R^v die Konzentration des reduzierenden Agens mit dem Exponenten v, mit dem sie in die Reaktion eingeht, $C_A^{u'}$ und $C_B^{n''}$

[1]) Vergl. Haber, Diese Zeitschr. **32**, 193 (1900); Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 433. Eine eingehende Darlegung dieser Theorie und ihrer experimentellen Belege wird demnächst von Haber und Russ gegeben werden. Vergl. Anm. S. 641.

die Konzentrationen des Depolarisators und des Reduktionsproduktes mit ihren Exponenten, $\varkappa_\alpha$ und $\varkappa_\beta$ die Geschwindigkeitskonstanten.

Die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge ist nach Faraday der Stromstärke proportional:

$$\frac{dC}{dt} = c.J.$$

Setzt man die obige Geschwindigkeitsgleichung demnach der Stromstärke proportional, drückt sodann C_R in derselben durch P, den Lösungsdruck aus, löst nach P auf und setzt in Nernsts Gleichung ein, so ergibt sich:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{J + \varkappa_b C_B^{n_b}}{\varkappa_a (f_p)^n C_A^{n_a}}.$$

$\varkappa_a$ und $\varkappa_b$ sind für $\frac{\varkappa_\alpha}{c}$ und $\frac{\varkappa_\beta}{c}$ gesetzt worden, n — für $m.v$ gesetzt — gibt die elektrochemische Wertigkeit der Reaktion.

Ist die Reaktion nicht umkehrbar, so fällt das Glied $\varkappa_b C_B^{n_b}$ fort, und die Gleichung lautet einfach:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{J}{\varkappa_a (f_p)^n C_A^{n_a}}.$$

Man sieht nun leicht, dass die oben erwähnten empirischen Funktionen 1. und 2. (Seite 654) sich diesen theoretischen Gleichungen der Form nach völlig anschliessen, denn für den Fall konstanter Konzentration lauten letztere, wenn man die konstanten Glieder zusammenzieht und die Gleichungen in leicht verständlicher Art umformt:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln (J + k) - K,$$

bezw.:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln J - K.$$

Diese Übereinstimmung trifft indes nur in Bezug auf die Form zu, nicht aber auch hinsichtlich des absoluten Zahlenwertes der multiplikativen Konstante vor dem Logarithmus, die der Theorie nach dem Werte: $\frac{RT}{nF.0{\cdot}4343}$ entsprechen müsste. Diese Konstante ist vielmehr, wie Haber und Russ[1]) fanden, stets grösser als der theoretische Wert, also:

$$k = x \cdot \frac{RT}{nF.0{\cdot}4343},$$

wo $x > 1$ ist.

Eine bestimmtere physikalische Beschreibung der oben erwähnten doppelten Art von Hemmungen, bezw. Beschleunigungen lässt sich jetzt

[1]) Vergl. Anmerkg. S. 641.

vom Standpunkte der eben besprochenen Theorie durch folgende Darstellung gewinnen.

Bringt man die empirische Funktion 1. (Seite 654):

$$E = k \log J + K$$

in nachstehende Form:

$$E = k \log \frac{J}{K_a . C_A},$$

was man, wenn die Konzentration des Depolarisators bekannt ist, ja jederzeit durch eine einfache Umformung tun kann, so entspricht sie der theoretischen Gleichung:

$$E = x \cdot \frac{RT}{nF . 0{\cdot}4343} \log \frac{J}{\varkappa_a (\mathfrak{f}_p)^n C_A}.$$

Änderungen der Konstante K_A entsprechen hier nun offenbar — Konstanz der Konzentration der Wasserstoffionen (bezw. der Natrium- u. s. w. Ionen), also auch ihres osmotischen Druckes p, ist vorausgesetzt — proportionalen Änderungen der Geschwindigkeitskonstante $\varkappa_a$ der Reduktionsreaktion — katalytischen Einflüssen. Änderungen der multiplikativen Konstante k vor dem Logarithmus hingegen bedeuten proportionale Änderungen des genannten Faktors x.

Die erstgenannte Wirkung ändert den Arbeitsaufwand proportional der Stromstärke, die zweite proportional der elektromotorischen Kraft.

Die eine Art der beobachteten Einflüsse findet in der eben geschilderten Auffassung auf Grund der Haberschen Theorie der elektrolytischen Reduktion[1]) eine bestimmte theoretische Deutung. Über die Natur der zweiten Art von Einflüssen sind theoretische Vorstellungen schwieriger zu gewinnen. Der Faktor x, als dessen Änderung sie mathematisch erscheinen, bedeutet einen gewissen Mehraufwand an elektrischer Spannung (Arbeit), als die Thermodynamik erwarten lässt, der proportional der theoretischen elektromotorischen Kraft ist. Erwägungen über die Natur des von Haber und Russ aufgefundenen Faktors x werden am zitierten Orte[2]) Besprechung finden.

Praktischer Teil.

Messmethode und Elektroden.

In den vorliegenden Untersuchungen waren drei Grössen an einer polarisierten Elektrode quantitativ zu verfolgen: Potential, Stromstärke und Konzentration.

[1]) Haber hat die Notwendigkeit, dass seine theoretischen Gleichungen, soweit sie gelten, auch alle katalytischen Wirkungen einschliessen müssen, besonders betont (vergl. Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 304. 1900). Dies hat sich auch durchaus bestätigt. [2]) Vergl. Anmerkg. S. 641.

Die verwendete Art der Potentialmessung war die Luggin-Habersche Fadenhebermethode[1]), eine Modifikation der Fuchsschen Messweise. Sie beruht auf der Anwendung eines Glashebers, der in eine Kapillare von etwa 0·03 mm lichtem Durchmesser ausläuft. Beide sind gefüllt mit dem zu verwendenden Elektrolyten in der Konzentration maximalster Leitfähigkeit. Ein solcher Kapillarfaden vermag eine Flüssigkeitssäule von 1—2 dm Höhe zu tragen, ohne zu tropfen. Die Spitze der Kapillare liegt an der Fläche der zu messenden Elektrode an und vermittelt durch den Heber und ein mit $^1/_{10}$-norm. Chlorkaliumlösung gefülltes Zwischengefäss die Verbindung mit einer $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode. Wird Strom — mittels besonderer Anode — durch den Elektrolyten gesandt, so liegt zwischen Kapillarenöffnung und Elektrodenwand ein kleines Potentialgefälle, das von dem Kapillarendurchmesser und der Leitfähigkeit des Elektrolyten abhängt und berechenbar ist. Korrigiert man die gemessenen Potentialdifferenzen um diesen Betrag, der meist gering und bei guter Leitfähigkeit ganz zu vernachlässigen ist, so gibt die Methode unter Strom den unmittelbar an der Elektrodenfläche herrschenden Potentialsprung mit derselben Sicherheit wie im unpolarisierten Zustande.

Zur Erzielung gleichförmiger Potentialverteilung über der Oberfläche einer polarisierten Elektrode ist es nötig, dieser nur eine Fläche zu geben, sowie alle Randkanten zu vermeiden. Ich fertigte daher die Elektroden aus runden Blechen, deren Rückseite und Kante mit Paraffin oder Glas überzogen wurde. Es stand so nur eine kreisförmige „randlose" Fläche der Anode gegenüber, während alle übrigen Teile gegen den Elektrolyten isoliert waren. Die runden, gestielten Blechscheibchen wurden mittels eines kleinen paraffinierten Stopfens, durch den ihr Stiel trat, in Glasröhren befestigt; durch Quecksilber, in das der Stiel ragte, wurde der Kontakt vermittelt (Fig. 1). Die Platinelektroden waren statt mit Paraffin im Sauerstoffgebläse mit Jenaer schwermetallfreiem Schmelzglas überzogen (Fig. 2).

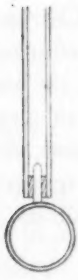


Fig. 1.

Fig. 2.

Für den Vergleich der Messungen an den verschiedenen Metallen war es wünschenswert, allen Elektroden möglichst genau die gleiche freie Oberfläche zu geben, was auch befriedigend gelang. Die Grösse derselben betrug je 1·5 qcm (1·4 cm Durchmesser). Diese geringe Grösse

[1]) Haber, Diese Zeitschr. **32,** 208 (1900).

wurde gewählt, um die Konzentrationsverminderung des Depolarisators in angemessenen Grenzen zu halten, sowie die lokale Verarmung längs der Elektrodenfläche durch die Rührung möglichst intensiv und gleichmässig bekämpfen zu können.

Als Elektroden gelangten zur Verwendung: Feingoldblech, elektrolytisch in starker Schicht auf Platin niedergeschlagenes Gold, ebenso niedergeschlagenes Silber, Feinsilberblech, blankes Platinblech, platiniertes Platin, Kupferblech, Eisenblech aus einem Stück galvanischer Stahlhaut geschnitten, die von einer Druckplatte der Banknotendruckerei der österreich-ungarischen Staatsbank stammte, ferner käufliches Nickelblech.

Die Elektroden wurden mit dem Stahl möglichst gleichmässig blank poliert und stets sorgfältig von jeder Spur Fettigkeit durch alkoholisches Kali gereinigt.

Die Gleichmässigkeit der Potentialverteilung längs der Oberfläche wurde durch Abtasten mit dem Kapillarfaden kontrolliert.

Neben der geschilderten Messmethode benutzte ich gleichzeitig eine zweite, die eine unabhängige Kontrolle der Angaben des Kapillarfadens gestattete. Ich fügte diese hauptsächlich deshalb bei, um nicht infolge leicht vorkommender Störungen der peinlichen Isolation, die der hohe Widerstand des Kapillarfadens (etwa 1 Megohm) nötig macht, Messfehler zu begehen.

Ein vorn mit Gipspfropf verschlossener, rechtwinklig gebogener Heber (Fig. 3) wurde mit seiner Öffnung an die Mitte der isolierten Elektrodenrückwand gesetzt. Dies ist die günstigste Lage, um Stromlinien zwischen Elektrode und Heber fernzuhalten. Die Angabe dieses Hebers kontrolliert, da sie einesteils bei dem geringen Widerstande desselben unabhängig von der Isolation ist, anderenteils den Potentialsprung im Gesamtgebiet des Elektrodenumfanges angibt, jene des Fadenhebers.

Seine Anwendung ist indes bei so geringen Dimensionen der Elektroden, wie sie hier gewählt werden mussten, auf die niedern Stromdichten beschränkt, weil die Stromlinien sich um so weniger ausschliessen lassen, je grösser das Verhältnis von Heberöffnung zu Elektrodenfläche ist.

Apparat.

Das Elektrolysiergefäss (Fig. 3) bestand aus einem starkwandigen Becherglas von $^1/_4$ l Fassungsraum, das mit einem breiten Korkstopfen geschlossen war, durch den und an ihm montiert die in der Zeichnung ersichtlichen Teile treten. Es ist: A das Anodengefäss mit der Anode a, durch ein eingekittetes Tondiaphragma mit dem Kathodenraum in

Verbindung, E die zu messende Elektrode (Kathode), C der Luggin-sche Fadenheber, K der Kontrollheber, G ein Gaseinleitungsrohr, R ein Flügelschraubenrührer.

Heber H vermittelt die Verbindung mit der $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode. Die Öffnung B des Stopfens dient zur Einführung der langen Auslaufspitze einer Bürette, mittels welcher die Konzentration des Depolarisators im Elektrolyten durch Zusatz konzentrierter Lösung gesteigert werden kann.

Der ganze Apparat befand sich in einem gläsernen Thermostaten, dessen Temperatur auf 25° gehalten wurde.

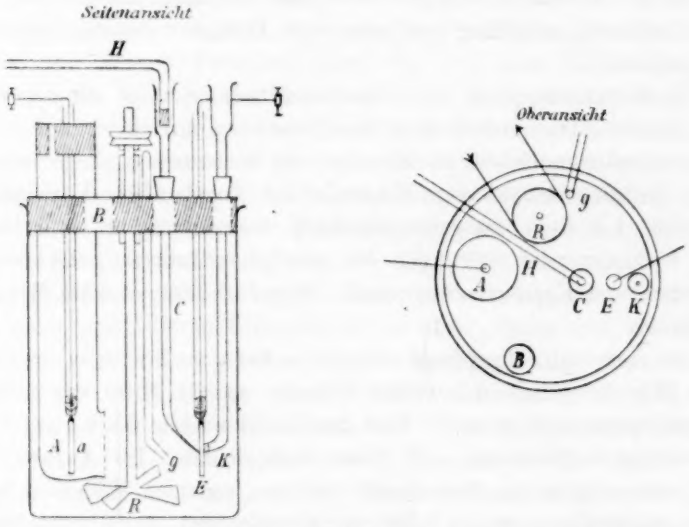


Fig. 3.

Zur Messung des Spannungsunterschiedes: polarisierte Elektrode gegen $^1/_{10}$-norm. Elektrode diente die Poggendorffsche Kompensationsmethode. Die

Schaltung

ist in Fig. 4 wiedergegeben.

Die Stromquelle A, eine Akkumulatorenbatterie, ist durch die Widerstandsbrücke B geschlossen. Durch den Gleitschlitten g können beliebige Stromstärken abgezweigt werden. Der Strom fliesst dann durch das Ampèremeter S und den Elektrolysierapparat E zum Brückenende zurück. Ein Umschalter mit Quecksilberkontakten ermöglichte nach Bedarf entweder das Ampèremeter S oder — für sehr kleine Ströme ein hochempfindliches Instrument von Keiser & Schmidt einzuschalten. Das Ampèremeter S, ein Präzisionsinstrument von Siemens & Halske mit Skala von 150 Teilstrichen giebt pro Teilstrich 1.10^{-4} Amp. an. Durch Nebenschlüsse kann das Messbereich auf das Zehn- und Hundertfache erweitert werden.

Das zweitgenannte Instrument war in 80 Grade, die je $1{\cdot}08.10^{-6}$ Amp. entsprachen, geteilt. Beide Instrumente sind mittels Präzisionswiderstandes von Keiser & Schmidt und Weston-Elementes geprüft und gegeneinander verglichen worden.

Die kompensierende Kraft liefert der Akkumulator *A'*. Er ist durch eine Widerstandswalze *R* geschlossen, von der man beliebige Kraft abnehmen kann. Ein Umschalter ermöglichte bequemen Polwechsel. Der abgezweigte Strom ist durch die Lugginsche Messbrücke[1]) *L* geschlossen, deren Gleitschlitten Quecksilberkontakt besitzt. Der Widerstand ihres Gefällsdrahtes betrug 10 Ohm. Durch Einschalten von Widerstandsspulen zu 5, 10 und 20 Ohm konnte er entsprechend vergrössert werden. Die Spannung an den Brückenenden wird durch das Voltmeter *V* kontrolliert. Ihre genaue Messung erfolgte jeweils durch Einschaltung des Westonelementes *N* an Stelle der zu kompensierenden Kette. Als Nullinstrument im kompensierten Stromkreise diente mit Rücksicht auf den hohen Widerstand des Fadenhebers ein Lippmannsches Kapillarelektrometer *C*, das den Vorteil geringer Kapazität besitzt. Seine Empfindlichkeit betrug einige Zehntausendstel Volt.

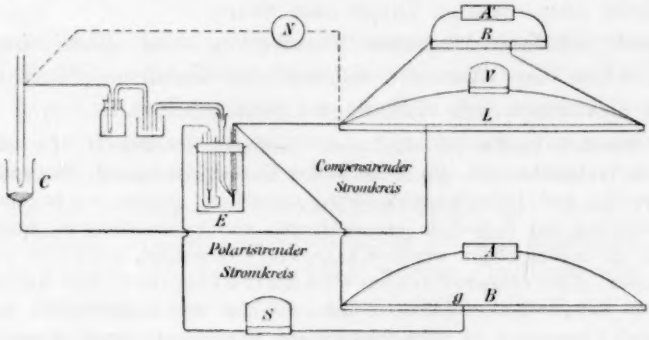


Fig. 4.

Der wie beschrieben gemessene Potentialwert setzt sich aus den folgenden Einzelpotentialen zusammen:

Metall-elektrode	Elektrolyt	Heberfüllung, d. i. Elektrolyt in der Konzentration maximaler Leitfähigkeit	$^1/_{10}$-norm. $KCl + Hg_2Cl_2$	Quecksilber
1		2	3	4

wozu noch der minimale Wert: Elektrodenmetall-Quecksilber kommt. Den Wert des Potentialsprunges 1, um den es sich handelt, beziehe ich auf jenen Punkt als Nullpunkt, in welchem das System durch eine Spannung von 0·615 Volt kompensiert wird, während die Elektrode gegen die $^1/_{10}$-norm. Elektrode negativ ist. 0·615 Volt ist der Wert der $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode in Ostwaldscher Zählung[2]). Die Potentiale

[1]) Ausführlich von Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 1 (1900) beschrieben.

[2]) Nach Ostwald 0·616, nach Wilsmore 0·614: Wilsmore und Ostwald, Diese Zeitschr. **36**, 94 (1901).

sind also annähernd[1]) in Ostwaldscher Zählung gegeben. Ihr Vorzeichen bezieht sich auf die Lösung. Addition von $+0{\cdot}277$ wandelt sie in solche Nernstscher Zählung.

Die Stromstärken sind in Ampère.10^{-4} angegeben. Da sämtliche Versuche mit Elektroden von gleicher Oberfläche (1·5 qcm) ausgeführt wurden, sind die Werte ohne weiteres vergleichbar. Sie geben mit $\frac{10^{-4}}{1{\cdot}5}$ multipliziert, die Stromdichten in Ampère pro qcm.

Die Konzentrationen sind in Gramm-Äquivalenten pro Kubikcentimeter ausgedrückt.

Arbeitsweise.

Das Elektrolysiergefäss wurde mittels Pipette mit einem gemessenen Volumen des reinen Elektrolyten beschickt. Als solcher diente alkoholische oder wässrige Lauge oder Säure.

Durch ständiges langsames Durchleiten eines indifferenten Gasstromes wurde der Elektrolyt während des Versuchs, soweit möglich, frei von elektromotorisch wirksamen Gasen gehalten.

Ich benutzte hierfür bei alkalischen Lösungen Stickstoff, der durch ein System von Waschschlangen, die nacheinander Kaliumpermanganat, Manganhydroxydul, Pyrogallol und Jodkaliumstärkelösung enthielten, geleitet wurde, um Spuren von Stickoxyden mit Sicherheit auszuschliessen und Sauerstoffspuren möglichst zu entfernen. In andern Fällen wurde Wasserstoff verwendet, nachdem ich mich von seiner elektromotorischen Unwirksamkeit auf die betreffende Elektrode vergewissert hatte. Dieser, aus Zink und Schwefelsäure entwickelt, wurde durch Chromsäure in Schwefelsäure und Manganhydroxydul gewaschen. Für die sauren Lösungen gelangte Kohlensäure zur Verwendung, die aus Marmor entwickelt und durch ein gleiches Waschsystem wie der Stickstoff (mit Weglassung des Jodkaliums) gereinigt war.

Während der ganzen Dauer eines jeden Versuches wurde durch einen mit Turbine angetriebenen Schraubenrührer der Elektrolyt in intensiver, gleichmässiger Weise durchgerührt. Die Stellung des Rührers war seitlich vorn an der Elektrode so gewählt, dass an dieser der Elektrolyt stetig in äusserst rascher gleichmässiger Strömung entlang schoss.

Der Versuch begann in der Regel mit der Feststellung des Reststroms in Abwesenheit des Depolarisators. Die Elektrode wurde dann aus schon erörterten Gründen längere Zeit einem stärkern Strome bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung unterworfen; — in andern

[1]) Ihre Abweichung gegen diese ist durch eine Flüssigkeitskette in den beiden Potentialsprüngen: Elektrolyt | Heberfüllung | $^1/_{10}$-norm. *KCl* bedingt.

Fällen wieder unterblieb jede Vorpolarisation. Sodann erfolgte der Zusatz des Depolarisators in zuvor berechneten Mengen und zwar stets — mit Ausnahme des Nitrobenzols — in Form seiner konzentrierten Lösung in dem betreffenden Elektrolyten, so dass die Zusammensetzung des letztern — abgesehen von seiner Anreicherung an Depolarisator — unter allen Verhältnissen unverändert blieb.

Die Bestimmung der Strompotentialkurven geschah zum Teil so, dass, von einer gewissen maximalen Stromstärke ausgehend, die Ströme — unter Beobachtung der Potentiale — jeweils auf die Hälfte verkleinert wurden bis auf eine minimale Stromstärke, um sodann wieder in umgekehrter Weise durch stetige Verdopplung zur maximalen Stromstärke aufzusteigen, in welcher Weise wiederholt hinauf und hinunter gemessen wurde. In andern Fällen wieder wurde die Messung von kleinen Strömen aufsteigend vorgenommen, bezw. unter Vermeidung vorheriger Polarisation.

Unter Konstanthaltung einer bestimmten Stromstärke wurde ferner in mehrern Fällen die Konzentration jeweils verdoppelt und die zugehörigen Potentialwerte ermittelt, um ein Bild der Beziehung von Konzentration und Potential zu erhalten. Verdopplung der Konzentration bei konstantem Potential liess durch Ermittlung der auftretenden Stromstärken auf das Verhältnis zwischen Konzentration und Strom schliessen.

Die Gründe, weshalb die Stromstärken bei den Messungen jeweils verdoppelt wurden, sind bereits erwähnt worden. Die Intervalle, welche dann die Potentiale ergeben, sind im folgenden immer mit angeführt, da sie den Verlauf der Kurve charakterisieren.

Spezieller Teil.

Nitrobenzol.

Die elektrische Reduktion des Nitrobenzols ist — und zwar an Kathoden verschiedenster Art — Gegenstand einer grossen Reihe von Untersuchungen gewesen[1]). Die spezifische Wirkung, die dem Elektrodenmateriale zukommt, hat bei dieser Reaktion zuerst die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt und zu den schon besprochenen, zum Teil technisch verwerteten Erfahrungen geführt.

Die Reaktion ist mehrstufig und erheblich kompliziert. Ihre Produkte in alkoholisch-alkalischer Lösung an platinierten Platinelektroden

[1]) Eine zusammenfassende Darstellung gibt Löb, Zeitschr. für Farben- und Textilchemie **1**, 112 (1902).

sind nach Elbs[1]), Häussermanns[2]) und besonders Habers[3]) Untersuchungen Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol und wenig Anilin, unter gewissen Bedingungen treten in fassbarer Menge Nitrosobenzol und β-Phenylhydroxylamin auf. Haber gelang es nachzuweisen, dass die letztgenannten stets entstehen, aber messbare Konzentrationen ohne besondere Vorkehrungen nicht erreichen können, da sie sofort weiter verändert werden. Sie bilden die primären Produkte, durch deren Wechselwirkung und weitere Reduktion die übrigen Reduktionsstufen entstehen. Hydrazobenzol, Azobenzol und Anilin bilden sich an Platinkathoden bei schwachen polarisierenden Kräften nur in Spuren, während das nach Haber sekundär aus Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin gebildete Azoxybenzol das Hauptprodukt bildet. Ein Mol Nitrobenzol verbraucht hierbei drei elektrochemische Äquivalente[4]).

In alkoholisch schwefelsaurer Lösung treten neben den obigen Produkten durch Umlagerungen *p*-Amidophenol, *p*-Phenetidin und Benzidin auf.

Verwendet man statt Platinelektroden andere Metalle, so kann sich das Verhältnis der Reaktionsprodukte bedeutend ändern, worüber schon gesprochen wurde.

I. Nitrobenzol in alkalischer Lösung.

Elektrolyt.

Als Elektrolyt diente eine alkoholische Natronlauge, die durch Eintragen von 18·8 g Natrium in eine Mischung von 530 ccm Alkohol + 102·5 ccm Wasser erhalten war. Entlüftet wurde mit Stickstoff (vergl. S. 662).

Depolarisator.

Das verwendete Nitrobenzol war ein thiophenfreies Präparat. Es wurde aus einer in $^1/_{50}$ ccm geteilten Bürette dem Elektrolyten zugesetzt, von dem je 100 ccm zur Verwendung kamen. Bei der Berechnung der zuzusetzenden Nitrobenzolvolume ist das Volumengewicht zu 1·18 angenommen worden. Die Konzentration ist in Äquivalenten angegeben, wobei 1 Äquivalent = $^1/_3$ Mol gesetzt ist.

Als Elektroden gelangten zur Verwendung: Elektrolytisches Gold, elektrolytisches Silber, beide auf Platin niedergeschlagen, Eisen, Nickel.

Elektrolytisches Gold.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äqu.
Potential stromlos vor der Messung: — 0·308,
„ „ nach der Messung: — 0·263 rasch sinkend.

[1]) Loc. cit. [2]) Chemiker-Zeitung 1893, 129. 209.
[3]) Diese Zeitschr. **32**, 271 (1900); Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 433.
[4]) Vergl. Haber, loc. cit. und daselbst S. 202.

Beginn mit Strom 2·25. Keine vorhergehende Polarisation.

Messrichtung	Stromstärke in Ampère. 10^{-4}	2·25	4·5	9	18	36	72	144
→	Potential	0·0637	0·0890	0·1071	0·1222	0·1363	0·1506	0·1658
←	„	0·0795	0·0957	0·1110	0·1252	0·1398	0·1521	—
→	„	—	0·0936	0·1103	0·1252	0·1393	0·1535	0·1688
	Mittelwerte	0·0716	0·0928	0·1095	0·1242	0·1385	0·1520	0·1673
	Intervalle[1])	[212]		167	147	143	135	153

Die Konstanz der Intervalle lässt auf das Bestehen einer logarithmischen Beziehung schliessen. Mittels Wahrscheinlichkeitsrechnung — Methode der kleinsten Quadrate — lässt sich aus den Daten folgende Gleichung ermitteln[2]):

$$E = 0{\cdot}0489 \log J.10^4 + 0{\cdot}0620.$$

Diese Funktion stellt die Kurve mit einer aus nachstehender Tabelle ersichtlichen Annäherung dar.

Aus der Funktion berechnetes Potential	0·0939	0·1087	0·1234	0·1381	0·1528	0·1675
Abweichung Δ^3) gegen das gemessene Potential	+ 11	− 8	− 8	− 4	+ 8	+ 2

Maximale relative Abweichung: 1·4%.

Platin.

Blanke Platinelektroden gleicher Grösse und Beschaffenheit haben Haber und Russ in einer Untersuchung über die Dynamik der elektrischen Reduktion, bezw. Oxydation von Nitrobenzol, ferner *p*-Nitrophenol, Chinon—Hydrochinon und Jod—Jodwasserstoff benutzt, über die demnächst berichtet werden soll. Die betreffenden Versuche sind zum grössten Teile unter gleichartig gewählten Bedingungen wie hier ausgeführt und ihre Kurven mit denen der vorliegenden Versuche daher vergleichbar. Ich führe zu diesem Zwecke die Daten eines solchen Versuchs in Nitrobenzollösung gleicher Konzentrationen an.

Reststrom bei Potential 0·150 Volt, 0·13 Ampère. 10^{-4}.
Potential stromlos vor der Messung: — 0·169 Volt.
Beginn mit niedern Strömen (2·25).

Stromstärke in Ampère. 10^{-4}	2·25	4·5	9	18	36	72	144
Mittelpotentiale aus 4 Messreihen	0·0823	0·0984	0·1135	0·1280	0·1418	0·1559	0·1684
Intervalle		161	151	145	138	141	125

[1]) und [3]) Besserer Übersicht wegen sind die Decimalnullen fortgelassen.

[2]) Die Werte der niedersten Stromstärke 2·25 sind nicht in die Berechnung einbezogen, da die Möglichkeit einer Beeinflussung durch Reststrom hier sehr erheblich ist.

Berechnete Funktion: $E = 0{\cdot}0482 \log J.10^4 + 0{\cdot}0666$.

Das Verhalten an Gold- und Platinelektroden ist hier, wie man erkennt, ein sehr gleichartiges. Bemerkenswert ist die Verschiedenheit der stromlosen Potentiale an den beiden Metallen, sowie am Golde vor und nach der Messung.

Elektrolytisches Silber.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äqu.
Potential stromlos vor der Messung: — 0·358.
„ „ nach der Messung: — 0·078(!) rasch negativer werdend.
Beginn mit hohen Strömen (144).

Messrichtung	Stromstärke in Ampère.10^{-4}	2·25	4·5	9	18	36	72	144
←	Potential	0·0867	0·1038	0·1200	0·1361	0·1511	0·1674	0·1869
→	„	0·0867	0·1028	0·1192	0·1345	0·1499	0·1676	0·1833
←	„	0·0821	0·0978	0·1147	0·1310	0·1476	0·1644	—
→	„	0·0800	0·0963	0·1119	0·1285	0·1451	0·1626	0·1801
	Mittelwerte	0·0839	0·1002	0·1165	0·1325	0·1484	0·1655	0·1834
	Intervalle		163	163	160	159	171	179
Berechnete Funktion		$E = 0{\cdot}0545 \log J.10^4 + 0{\cdot}0643$.						
Berechnetes Potential		0·0835	0·0999	0·1163	0·1327	0·1491	0·1655	0·1819
Δ		— 4	— 3	— 2	+ 2	+ 7	0	— 15
Max. relative Abw.								1·3%

Die Potentialintervalle sind hier grösser als am Golde und Platin, d. h. der Potentialanstieg ist rascher, die Elektrode ist polarisierbarer, ihre Kurve (Fig. 5) verläuft flacher.

Die Funktion, welche den Gang der Potentiale empirisch darstellt, unterscheidet sich in ihrer additiven Konstante nicht wesentlich von den an Gold und Platin gefundenen Funktionen, dagegen ist die multiplikative Konstante vor dem Logarithmus erheblich höher, den grössern Intervallen entsprechend.

Im Verlaufe des Versuchs zeigen die Potentialwerte, wie ein Vergleich der einzelnen Messreihen erkennen lässt, eine Tendenz negativer zu werden.

Bemerkenswert ist die enorme Veränderlichkeit des stromlosen Potentialwertes, sowie seine Verschiedenheit an den drei Edelmetallelektroden, die sich im übrigen so ähnlich verhalten. Offenbar ist es die verschiedene Gassättigung — mit Luft, wenn vorher noch nicht polarisiert war, mit Wasserstoff nach kathodischer Polarisation —, die hier bestimmend wirkt und ihn zu einem Zufallswerte macht. Völlig anders verhalten sich in dieser Hinsicht Elektroden, an denen umkehrbare Reaktionen sich abspielen, z. B. eine Chinon—Hydrochinonelektrode, wie später, ausführlich an anderm Orte gezeigt werden soll.

Eisen.

Versuch 1.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration: $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äq.

Potential stromlos: — 0·115, rasch negativer werdend.

Beginn mit hohen Strömen (144).

Messrichtung	Stromstärke in Ampère.10^{-4}	2·25	4·5	9	18	36	72	144
←	α. Potential	0·1544	0·1875	0·2176	0·2578	0·3009	0·3408	0·3770
→	β. „	0·1724	0·2088	0·2498	0·2961	0·3300	0·3568	0·3784
←	γ. „	0·1504	0·1906	0·2277	0·2688	0·3079	0·3404	—
→	δ. „	0·1514	0·1916	0·2352	0·2732	0·3025	0·3460	0·3750
	Mittelwerte	0·1572	0·1946	0·2326	0·2740	0·3132	0·3460	0·3766
	Intervalle		374	380	414	392	328	307
Berechnete Funktion		$E = 0{\cdot}1246 \log J.10^4 + 0{\cdot}1149.$						
Berechnetes Potential		0·1588	0·1963	0·2338	0·2713	0·3088	0·3463	0·3838
	Δ	+ 16	+ 17	+ 12	— 27	— 44	+ 3	+ 72
Max. relat. Abweich.								3·2 %

Im Vergleiche mit den Ergebnissen an den Edelmetallen bilden einen charakteristischen Unterschied die bedeutend, zum Teil über 0·2 Volt positivern Potentiale bei korrespondierenden Stromstärken. Um die gleiche Stromstärke zu erzielen, müssen wir also hier die Elektrode bedeutend weiter gegen den Wasserstoff zu drängen. Dies ist um so auffallender, als der Potentialwert im stromlosen Zustande ungefähr eben da liegt, wo er auch am Platin gefunden wurde. Es besteht also hier gegenüber den Verhältnissen an den Edelmetallen eine sehr bedeutende Reaktionshemmung.

Die Potentiale, bezw. der Verlauf der einzelnen Messreihen zeigen gegeneinander erhebliche Unterschiede. Ihr Mittel lässt sich hier minder genau wie früher durch eine logarithmische Funktion darstellen.

Die zum selben Strome gehörigen Potentialwerte sind, wenn sie bei steigenden Strömen erreicht werden, durchwegs positiver als bei fallenden Strömen. Diese Unterschiede der korrespondierenden Potentiale sind zwischen den zwei ersten Reihen α und β sehr viel grösser als zwischen den beiden letztern Reihen, d. h. der Elektrodenzustand wird allmählich stabiler.

Vergleicht man die Intervalle der aufwärts gemessenen Reihe β mit denen der abwärts gemessenen Reihe γ, so erkennt man, dass γ sich weit mehr einer logarithmischen Funktion nähert.

β.	364	410	463	439	268	216
γ.	402	436	380	393	336	289

Das scharfe Ansteigen der Differenzen in β und nachherige rasche

Sinken bringt es mit sich, dass in der graphischen Darstellung (Fig. 5) die Kurve fast geknickt erscheint.

Diese Beobachtungen besagen: Geht man von niedern zu höhern Stromstärken über, ist also die Elektrode vorher mit niedern Strömen polarisiert worden, so zeigt sie sich weniger „aktiv“ — reduktionsfähig —, als wenn sie kurz vorher mit höhern Stromstärken behandelt worden ist, d. h. wenn „abwärts“ gemessen würde. Die erworbene Aktivität ist zunächst keine beharrliche. Beim erneuten Auf- und Abmessen wird der Zustand aber immer stabiler, die Kurven rücken zusammen, wie auf Fig. 5 ersichtlich.

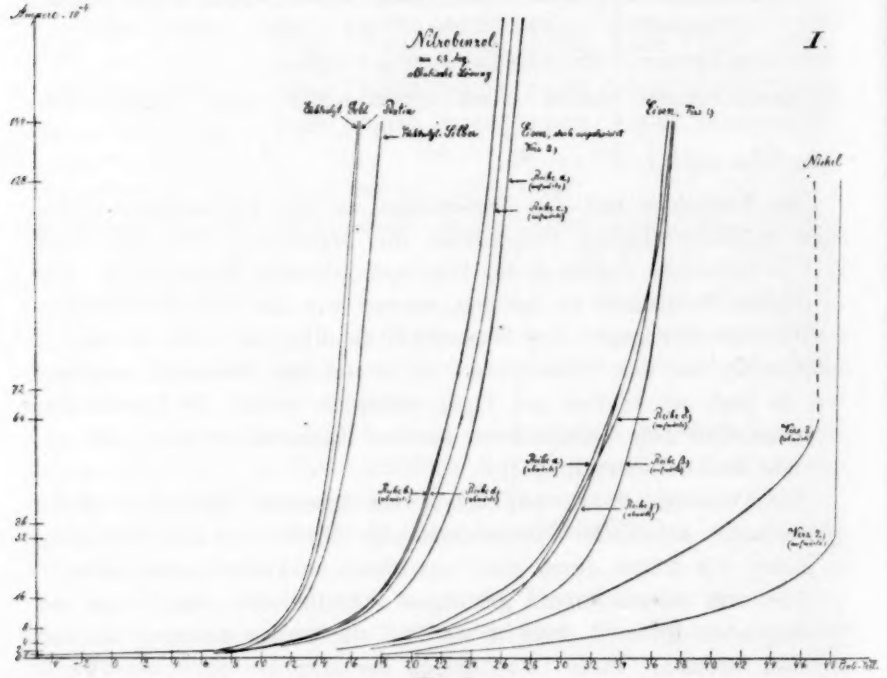


Fig. 5.

Die Elektrode strebt also unter dem Einflusse dauernder Polarisation allmählich einem stabilen Zustande zu, wobei gleichzeitig die Abhängigkeit des Potentials vom Strome sich immer genauer durch eine logarithmische Funktion ausdrücken lässt.

Charakteristisch ist die Erhöhung, welche die Intervalle der Potentialwerte gegenüber denen, die an den Edelmetallen beobachtet wurden, zeigen. Sie sind hier mehr als doppelt so hoch. Dementsprechend er-

gibt sich auch eine in gleichem Masse vergrösserte Konstante vor dem Logarithmus der berechneten Funktion. Gleichzeitig ist auch die zweite Konstante, entsprechend einer parallelen Verschiebung der Potentiale nach der positiven Seite, bedeutend erhöht.

Versuch 2.

Ohne Depolarisator, Potential stromlos: — 0·001 Volt, Reststrom bei Potential 0·300 Volt: $0{\cdot}1.10^{-4}$ Amp.

Die Elektrode wurde $1^1/_2$ Stunden mit wechselnden Strömen — bis 22.10^{-4} Amp. — polarisiert, darauf der Apparat entleert, mit frischem Elektrolyt gefüllt, nochmals $^1/_4$ Stunde mit Wasserstoff entwickelnden Strömen polarisiert und sodann Depolarisator in steigenden Mengen zugefügt unter Durchführung eines auf Seite 671 zu beschreibenden Versuches, im Verlaufe dessen die Elektrode bei der konstanten Stromstärke 3.10^{-4} Amp. durch $^1/_4$ Stunde dauernde Polarisation erfuhr. Sodann wurde nachstehende Messung durchgeführt, — ohne dass die Polarisation eine Unterbrechung erlitt.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration: $0{\cdot}8.10^{-4}$ Äq.

Beginn mit niedern Strömen (1·6).

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	1·6	3·2	6·4	12·8	25·6	51·2	102·4	204·8	409·6
→	a. Potential	—	0·1131	0·1473	0·1782	0·2092	0·2356	0·2600	0·2857	0·3137
←	b. „	0·0760	0·1076	0·1373	0·1678	0·1924	0·2160	0·2450	0·2730	
→	c. „	0·0760	0·1008	0·1373	0·1717	0·1978	0·2248	0·2530	0·2808	0·3137
←	d. „	0·0682	0·1073	0·1358	0·1630	0·1944	0·2170	0·2450	0·2740	
	Mittelwerte	0·0734	0·1073	0·1394	0·1703	0·1985	0·2234	0·2508	0·2783	0·3137 [1]
	Intervalle		339	321	309	282	249	276	275	[354]
Berechnete Funktion		$E = 0{\cdot}0936 \log J.10^4 + 0{\cdot}0636$								
Berechnetes Potential			0·1108	0·1390	0·1672	0·1955	0·2236	0·2518	0·2800	
	Δ		+ 35	— 4	— 31	— 30	+ 2	+ 10	+ 17	

Maximale relative Abweichung: 2·1%.

Der Versuch zeigt die gleichen Eigentümlichkeiten wie der vorangehende. Aber die Potentialwerte sind viel negativer, liegen also denen der Edelmetalle bedeutend näher; sie unterscheiden sich bis um etwa 0·11 Volt von denen des vorigen Versuchs, wie ein Blick auf die Kurventafel lehrt, — direkter Vergleich aus den Zahlen ist nicht möglich, da hier andere Stromstärken gewählt waren.

Das Verhalten der Elektrode liegt jetzt in der Mitte zwischen ihrem Verhalten im vorigen Versuche und dem der Platinelektrode, sie ist „edler" geworden. Es handelt sich hierbei nicht nur um eine parallele Verschiebung der Kurve, sondern auch die Krümmung derselben ist verändert, indem sie sich dem Charakter der Edelmetallkurven nähert. Dieser Umstand kommt mathematisch in der Verkleinerung der Konstante

[1]) Das Potential des höchsten Stromwertes ist nicht in Rechnung gezogen, da bei so hohen Stromdichten bereits Diffusionseinflüsse auftreten.

vor dem Logarithmus der berechneten Funktion zum Ausdrucke und ebenso erscheinen natürlich die Potentialintervalle entsprechend vermindert.

Wie bei Versuch 1 biegt auch hier die Kurve beim ersten „Aufwärtsmessen" stark aus, beim zweiten Male weniger; die abwärts gemessenen Kurven decken sich fast völlig, wie überhaupt die Schwankungen der Potentialwerte geringer und gleichzeitig der logarithmische Gang ausgeprägter, die Potentialintervalle konstanter sind.

Der vorliegende Versuch unterscheidet sich von dem vorigen durch eine zweistündige kathodische Polarisation, der die Elektrode unmittelbar vor Versuchsbeginn unterworfen worden war, sonst noch durch die grössere Ausdehnung des Messbereichs (höchste Stromdichte hier 2·73 Ampère pro qdm, in dem frühern Versuche 0·96 Ampère pro qdm). Ersterm Umstande kommt offenbar die hauptsächliche Bedeutung zu, denn das edelmetallähnlichere Verhalten zeigt sich schon in der ersten Messreihe. Der Schluss ist sonach berechtigt, dass die Elektrode unter der Wirkung der vorangegangenen andauernden Polarisation in einen „aktivern" Zustand versetzt worden ist, die zugeführte elektrische Energie wird an ihr jetzt rascher verbraucht.

Versuch 3.

Die Elektrode wurde im reinen Elektrolyten durch 10 Minuten mit Strom $100 \cdot 10^{-4}$ Amp. — heftige Wasserstoffentwicklung — polarisiert, sodann Depolarisator in steigenden Mengen hinzugefügt während $^1/_4$stündiger kontinuierlicher Polarisation mit Strom $5 \cdot 10^{-4}$ Amp. (vergl. Versuch 5 Seite 672). Darauf war circa 10 Minuten der Strom unterbrochen. Sodann wurde sofort die nachstehende Messung ausgeführt. Die Ströme zeigten hierbei, besonders bei den niedern Werten in der aufwärts gemessenen Reihe auffallend heftige Pulsationen, während die Potentiale beständig die Tendenz hatten zu sinken, infolgedessen die Messung nur sehr langsam vorgenommen werden konnte. Bei Strom $128 \cdot 10^{-4}$ Amp. wurde 15 Minuten verweilt und das Potential beobachtet, das hierbei allmählich um mehr als 0·04 Volt negativer wurde.

Beim darauf folgenden Abwärtsmessen war jede Spur der Pulsationen verschwunden, das Potential wurde hier bei jedem Stromwerte durch 5 Minuten kontrolliert. Es ergaben sich folgende Daten.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration: $0{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$ Äq.

Beginn mit niedern Strömen (1).

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $\cdot 10^{-4}$	1	2	4	8	16	32	64	128	
→	α. Potentiale	0·0780	0·1185	0·1580	0·1984	0·2468	0·2940	0·3153	0·3472	nach 15 Min. langer Polarisation.
	Intervalle	405	395	404	484	473	212	319		
←	β. Potentiale	—0·0660	—0·0118	0·0652	0·1135	0·1518	0·1991	0·2531	0·3062	
	Intervalle	542	770	483	383	473	540	531		
Potentiale n. 5 Min.		—0·0454	—	—	0·1125	0·1548	0·1991	0·2516	—	

Die Kurve der aufwärts gemessenen Reihe (Fig. 6) verläuft zunächst, wie auch die Potentialintervalle erkennen lassen, flach mit einer Ausbiegung, um dann plötzlich — Knickpunkt — scharf anzusteigen, — die Aktivierung der Elektrode ist mit einem Male stark vermehrt worden. Die 15 Minuten dauernde Polarisation mit Strom 128 aktiviert die Elektrode weiter. Ihr Zustand ist jetzt ein stabilerer geworden, die Pulsationen haben aufgehört. Diese eigenartigen Pulsationen in der aufsteigenden Reihe treten in der Weise auf, dass die Nadel des Strommessers steigt, dann plötzlich zurückschlägt, um das Spiel zu wiederholen. Ähnliche Pulsationen sind auch von Haber früher gelegentlich der Reduktion von Nitrobenzol an Platinelektroden beobachtet worden. Eine Zurückführung derselben auf periodisch auftretende Übergangswiderstände, wie in einem von Küster und Koelichen beschriebenen Falle[1]), ist hier ausgeschlossen. Es handelt sich vielmehr hier um periodisch auftretende Aktivierungserscheinungen, wie insbesondere im Zusammenhange mit weiterhin zu beschreibenden Beobachtungen klar wird.

Es ist bemerkenswert, dass die Strompulsationen in der beschriebenen Art in den frühern Versuchen kaum oder doch nur sehr geringfügig auftraten. In dem vorliegenden Versuche war nun die Elektrode vorher längere Zeit stark polarisiert, dann aber der Strom durch 10 Minuten gänzlich unterbrochen worden. Vorher hatte sich offenbar bereits ein aktiverer Elektrodenzustand ausgebildet. Diese Zustände verschwinden, wie wir weiterhin sehen werden, bei Stromlosigkeit oder schwächen sich sehr ab, um sich nachher aber in viel kürzerer Zeit wieder auszubilden, als dies vom ursprünglichen Zustande der Elektrode aus gelingt. Es bleibt eine Prädisposition für die Entstehung derselben zurück. Es ist sehr naheliegend anzunehmen, dass die so bedingte raschere Ausbildung der Aktivität Anlass zu den Pulsationen gibt, insbesondere wenn sie an manchen Stellen der Elektrode — vielleicht infolge gerade dort zurückgebliebener „Keime" für ihre Entstehung — rascher als an andern vor sich geht, und dann ein plötzlicher Ausgleich eintritt.

Versuch 4

ging der unter 2, Seite 669, beschriebenen Messung unmittelbar voran. Nachdem die Elektrode in der dort erwähnten Art im reinen Elektrolyten durch $1^3/_4$ Stunden polarisiert war, wurden steigende Mengen Nitrobenzol zugesetzt und die bei dem konstanten Strome von 3.10^{-4} Amp. auftretenden Potentiale gemessen.

Variabel: Konzentration, Potential. Konstant: Strom: 3.10^{-4} Amp.

---

[1]) Achte Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellsch. 1901; Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 629.

Konzentration in Äquiv. 10^{-3} im ccm	0·025	0·05	0·1	0·2	0·417	0·8
Potentiale	0·2320	0·2065	0·1788	0·1546	0·1294	0·1106
Hieraus berechnet sich die Funktion: $E = -0{\cdot}0815 \log C.10^4 + 0{\cdot}2626$[1].						
Berechn. Potential	0·2301	0·2056	0·1811	0·1566	0·1305	0·1074
Δ	− 19	− 9	+ 23	+ 20	+ 11	− 32

Maximale relative Abweichung 2·6 %.

Versuch 5

ist im Zusammenhang mit Versuch 3, Seite 670, analog wie Versuch 4 ausgeführt worden. Er unterscheidet sich von letzterm indes dadurch, dass die vorangegangene Polarisation intensiv war, aber nur 10 Minuten andauerte, ferner aber durch eine etwas veränderte Messweise. Nachdem nämlich jeweils bei konstantem Strom, — als solcher war hier 5.10^{-4} Amp. gewählt — das Potential abgelesen worden, wurde auf der Messbrücke ein konstanter Potentialwert eingestellt und nun rasch der zugehörige Stromwert gesucht, worauf der Strom sofort wieder auf 5.10^{-4} Amp. zurückreguliert und nochmals bei diesem Strom das Potential eingestellt wurde. Es ergaben sich folgende Daten:

a. Variabel: Konzentration, Potential. Konstant: Strom: 5.10^{-4} Amp.

Konzentration in Äquiv. 10^{-3}	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4	0·8
Potentiale 1. Ablesg.	0·2938	0·2627	0·2330	0·2064	0·1842	0·1620
„ 2. „	0·2968	0·2667	0·2360	0·2094	0·1857	0·1625
Mittelwerte	0·2953	0·2647	0·2345	0·2079	0·1850	0·1622
Intervalle	306	302	266	229	228	
Berechnete Funktion: $E = -0{\cdot}0884 \log C.10^4 + 0{\cdot}3266$						
Berechnet. Potential	0·2914	0·2648	0·2382	0·2116	0·1850	0·1584
Δ	− 39	+ 1	+ 37	+ 37	0	− 38

Maximum relativer Abweichung 2·9 %.

b. Variabel: Konzentration — Strom. Konstant: Potential: 0·2705 Volt.

Strom in Amp. 10^{-4}	3·3	5·2	9·0	13·5	20·5	30·1
Verh.: $\frac{J^{1{\cdot}57}}{C}$ = konst.	26·1	26·6	31·5	29·7	28·7	26·4

In den beiden korrespondierenden Versuchen 2 (S. 669) und 4 (S. 671) war durch Vergleich von Potential und Stromstärke bei konstanter Konzentration — Versuch 2 — eine Kurve ermittelt worden, die sich angenähert durch die Funktion:

$$E = 0{\cdot}0936\, J.10^4 + 0{\cdot}0636$$

ausdrücken liess, während für die Beziehung des Potentials zur Konzentration sich aus den Daten von Versuch 4 eine Funktion:

$$E = -0{\cdot}0815 \log C.10^4 + 0{\cdot}1149$$

[1]) C bedeutet die Konzentration.

rechnen liess. Daraus lässt sich leicht auf die Beziehung schliessen, in der Strom und Konzentration hier stehen müssen. Es ist:

$$0{\cdot}0936\, I.10^4 + 0{\cdot}0636 = -0{\cdot}0815 \log C.10^4 + 0{\cdot}1149,$$

woraus folgt, nachdem man den Wert 0·0936 in 0·0815.1·15 zerlegt hat:

$$\frac{I^{1{\cdot}15}}{C} = \text{konstant}.$$

Theoretisch und nach den Befunden von Haber[1]), sowie Haber und Russ[2]) bei der Nitrobenzolreduktion an Platinkathoden würde man die Beziehung $\frac{I}{C} = \text{konstant}$ erwarten.

Im Versuche 5 ist neben der Beziehung von Potential zur Konzentration das Verhältnis von Strom und Konzentration direkt ermittelt und zu:

$$\frac{I^{1{\cdot}57}}{C} = \text{konstant}$$

gefunden worden. Die bedeutende Abweichung, und zwar Vergrösserung des Exponenten gegen den aus den Versuchen 2 und 4 ermittelten ist nicht unverständlich. In Versuch 5 bewirkt der unvermittelte Übergang von einem Stromwerte zu einem sehr verschiedenen andern Stromwerte, dass grosse Unterschiede in der Polarisierbarkeit — Aktivierung — der Elektrode auftreten. Bei konstantem Strome hingegen und auch bei successive steigenden und abnehmenden Strömen ist die Aktivierung eine viel gleichförmigere. Dem entsprechend unterscheidet sich die im erstern Falle gefundene Funktion recht erheblich von dem aus den beiden letztgenannten Fällen abgeleiteten Verhältnisse.

Die Ergebnisse der Versuchshälfte a. zeigen, dass hier eine stärkere Reaktionshemmung vorhanden ist als in dem analogen vorhergehenden Versuche 4. Die höhern Potentialintervalle und die höhern Konstanten der aus dem Versuche berechneten Funktion lassen dies erkennen. Ein direkter Vergleich der Potentialwerte mit denen des Versuchs 4 ist untunlich, da dieser bei Strom 3.10^{-4}, jener bei 5.10^{-4} Amp. ausgeführt ist. Man kann aber durch Interpolation auf Grund der vorherigen Versuche leicht erkennen, dass die Werte des vorigen Versuchs nicht unerheblich, im Mittel etwa 0·03 Volt negativer liegen würden.

Die Erklärung hierfür ist offenbar wieder darin zu suchen, dass dem Versuche 4 eine längere — eine $1^3/_4$stündige — Polarisation als dem Versuche 5 — 10 Minuten — voranging.

---

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 193 (1900).

[2]) Vergl. Anmerkg. Seite 641.

Nickel.

Versuch 1.

Ohne Depolarisator, Potential stromlos: — 0·248 Volt, Reststrom bei Potential 0·490 (!) Volt $0{\cdot}1.10^{-4}$ Amp.

Die Elektrode wurde 10 Minuten mit Strom 100.10^{-4} Amp. — starke Wasserstoffentwicklung —, weiter durch 10 Minuten mit wechselnden Strömen polarisiert, und sodann Nitrobenzol in steigenden Mengen zugesetzt während $^1/_2$stündiger Polarisation mit einer Stromstärke von 5.10^{-4} Amp. Sodann erfolgte nachstehende Messung.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv.

Beginn mit hohen Strömen (64).

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	stromlos	1	2	4	8	16	32	64
←	Potentiale	0·0385 rasch sinkend	—	0·1452	0·1728	0·2058	0·2511	0·3038	0·3568
	Intervalle			276	330	453	527	530	

Versuch 2.

Die Anordnung des vorigen Versuchs blieb 2 Stunden stromlos stehen. Nach dieser Zeit wurde, ohne dass vorher eine neuerliche Polarisation stattfand, der vorliegende Versuch durchgeführt. Jeder Stromwert wurde 3 Minuten gehalten und je zwei Potentialablesungen vorgenommen.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv.

Beginn mit niedern Strömen (1).

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	stromlos	1	2	4	8	16	32	64	128
→	Potentiale	—0·3180	0·1995	0·2394	0·2898	0·3578	0·4303	0·4880	0·4906	0·4944
	Pot. n. 3 Min.		0·2055	0·2394	0·2868	0·3533	0·4273	0·4790	0·4816	0·4861
	Mittelwerte	—0·3180	0·2025	0·2394	0·2883	0·3556	0·4288	0·4835	0·4861	0·4903
	Intervalle			369	489	673	732	546	027	042

Von Strom 32 ab trat heftiges Pulsieren der Ströme auf in der früher beim Eisen beobachteten Art.

Man erkennt, dass die beim Eisen — und in schwacher Weise beim Silber — im Vergleiche mit dem Verhalten des Goldes und Platins beobachtete höhere Polarisierbarkeit — relative Reaktionshemmung — hier noch weit ausgeprägter auftritt und im Zusammenhange damit auch die „Aktivierung" der Elektrode unter dem Einflusse der dauernden Stromwirkung.

Vorhergehende andauernde Polarisation — Versuch 1 — drückt die Potentialwerte, resp. den Kurvenverlauf etwa in die Gegend herab, in der sie beim Eisen ohne vorherige Polarisation lagen.

In Versuch 2, der ohne unmittelbar vorhergehende Polarisation ausgeführt ist, zeigt sich die Reaktionshemmung und zugleich der fortschreitende Einfluss der Polarisation in charakteristischer Weise. Der

Versuch ist mit dem Versuche 3 (S. 670) am Eisen vergleichbar, doch war im vorliegenden Falle die Elektrode längere Zeit als dort stromlos verblieben. In beiden Fällen sehen wir erst den flachen Verlauf der Kurve (Fig. 5, I und 6, II), bis mit einmal eine scharfe Umbiegung, ein Knickpunkt, auftritt. Hier sind nun diese Verhältnisse viel excessiver ausgebildet als am Eisen. Der Knick der Kurve ist nahezu rechtwinklig.

Der vorliegende Versuch lässt deutlich erkennen, dass die Aktivierung der Elektrode unter der Stromwirkung umso rascher vor sich geht, mit je höhern Strömen man polarisiert. Während beim niedersten Strome 1 das Elektrodenpotential nach 3 Minuten noch um 0·006 Volt gestiegen war — wohl infolge der zunächst allmählich vor sich gehenden Sättigung des Elektrodenmetalls mit Wasserstoff —, sehen wir bald, wie mit steigenden Strömen jene aktivierende Wirkung der Polarisation immer stärker hervortritt, um schliesslich nach Strom 32 mit einmal so zu erstarken, dass die Kurve einen rechtwinkligen Knick bildet.

Bemerkenswert ist der grosse Unterschied der stromlosen Potentiale in Versuch 1 und 2. Es gilt hierfür das Seite 666 Gesagte.

Versuch 3.

Nach Beendigung des vorigen Versuchs wurde der letzte Stromwert 128.10^{-4} Ampère allmählich gesteigert und die Elektrode beobachtet. Um ihr Aussehen besser zu erkennen, stellte ich die mechanische Rührung ab und hielt nur durch heftiges Durchleiten von Stickstoff den Elektrolyten in Bewegung. Bei Strom 500.10^{-4} Ampère trat mit einmal über die ganze Fläche der Elektrode lebhafte Wasserstoffentwicklung ein. Ich polarisierte mit diesem Strome etwa fünf Minuten und stellte sodann wieder Strom 128.10^{-4} Ampère ein[1]). Das Potential bei diesem war jetzt 0·4350 Volt. Es stieg nunmehr, im Gegensatz zum vorherigen Verhalten, allmählich an. Nachdem der Wert während zwölf Minuten ständig gestiegen war, blieb er konstant bei 0·4722 Volt, worauf nachstehende Messung wieder mit zweimaliger Ablesung nach je drei Minuten vorgenommen wurde.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-4}$ Äqu.

Beginn mit hohen Strömen (128).

Messrichtung	Stromstärke in Ampère.10^{-4}	1	2	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·1785	0·2025	0·2260	0·2645	0·3162	0·3945	0·4750	0·4722
	Pot. nach 3 Min.	0·1830	0·2070	0·2336	0·2727	0·3251	0·4005	0·4727	0·4722
	Mittelwerte	0·1808	0·2048	0·2298	0·2686	0·3207	0·3975	0·4738	0·4722
	Intervalle		240	250	388	521	768	763	—

Zu erwähnen ist, dass zwischen Strom 128 und 64 der Stromkreis etwa eine halbe Minute infolge Lösung eines Kontaktes offen war.

Der Versuch zeigt interessanterweise die Umkehrung des früher beobachteten Verhaltens. Sämtliche Potentiale steigen jetzt allmählich

[1]) nachdem die Rührvorrichtung wieder in Gang gesetzt war.

an. Die Elektrode vermag also den ihr durch die vorangegangene kurze aber intensive Polarisation mit Strom 500 mitgeteilten aktivern Zustand bei den niedern Stromstärken nicht mehr festzuhalten, sondern verliert ihn allmählich. Dieses Verhalten hatte ich später in andern Fällen noch oft zu beobachten Gelegenheit.

In dem Momente der Stromunterbrechung zwischen 128 und 64 ist dieses Verlieren des aktivern Zustandes besonders rasch vor sich gegangen, so dass wir nachher bei Strom 64 ein höheres Potential finden als vorher bei dem doppelt so hohem Strome 128[1]).

Ein Vergleich der Kurven[2]) der Versuche 1, 2 und 3 zeigt, dass die des letztgenannten zwischen denen von 1 und 2 liegt. Das entspricht der Art der Vorpolarisation der Elektrode in den drei Fällen. In Versuch 1 war diese von langer Dauer, in 3 intensiv, aber kurz, und es fand eine Unterbrechung statt, in 2 endlich war die Elektrode vor dem Versuche zwei Stunden lang stromlos geblieben. Demgemäss unterscheidet sich ihre Aktivität und der Verlauf der Kurven, von denen diejenige des Versuchs 1 sich verhältnismässig am meisten denen der Edelmetalle zuwendet.

Versuch 4.

Nach Beendigung der eben angeführten Messreihe versuchte ich bei ungeänderter Anordnung, also gleichmässig laufender mechanischer Rührung den Wasserstoffentwicklungspunkt zu ermitteln. Bei Strom 680.10^{-4} Amp. und Potential 0·721 Volt liess sich das erste Auftreten von Wasserstoffbläschen feststellen.

Nach Beobachtung des Potentials merkte ich, dass der Strom inzwischen sich von selbst etwas gehoben hatte und fortfuhr zu steigen. Nach einigen Minuten hatte er den Wert 710 erreicht. Hier beobachtete ich wieder das Potential und fand, dass es auf 0·666 Volt gegangen, also bei einem um 30.10^{-4} Amp. höhern Strom um 0·055 Volt edler war.

Als ich jetzt meine Aufmerksamkeit der Elektrode zuwandte, bemerkte ich, dass an ihr jede Spur von Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Ich steigerte nunmehr den Strom unter ständiger Beobachtung der Elektrode. Bei Strom 870 war noch keine Spur einer Wasserstoffentwicklung aufgetreten. Hier wurde wieder das Potential geprüft, es betrug 0·615 Volt. Es war sonach trotz der Stromsteigerung nicht nur nicht gestiegen, sondern sogar noch weiter gefallen.

Der Strom wurde weiter unter Beobachtung der Elektrode gesteigert. Ich erreichte 1000.10^{-4} Amp., das Potential war hierbei fast ungeändert 0·618 Volt: bei Strom 1100 war noch immer keine Spur einer Wasserstoffentwicklung zu konstatieren, das Potential stand unverändert bei 0·618.

---

[1]) In der graphischen Darstellung (Fig. 5) ist dies Verhalten durch die punktierte Linie gekennzeichnet.

[2]) Kurve 1 fehlt in der graphischen Darstellung, sie fällt in die Kurven des 1. Versuchs am Eisen.

Um mit dem Strome höher gehen zu können, musste ein neuer Akkumulator eingeschaltet werden, infolgedessen durch etwa 1—2 Minuten Stromlosigkeit herrschte. Danach wurde der Strom auf 1150 eingestellt, — starke Wasserstoffentwicklung trat sofort ein, das Potential ergab sich zu 0·895 Volt.

Nun schaltete ich den Strom durch eine Viertelstunde aus.

Danach wurde Strom 1000 hindurchgesandt. Sofort fand heftigste Wasserstoffentwicklung statt, das Potential lag über 0·9 Volt. Ich steigerte den Strom weiter auf 1100 und überliess das System sich selbst. Bald wurde die Wasserstoffentwicklung schwächer und war nach einigen Minuten kaum mehr sichtbar; das Potential betrug jetzt nur noch 0·665 Volt, nach einigem weitern Zuwarten lag es bei 0·620, während keine Spur einer Wasserstoffentwicklung mehr wahrnehmbar war.

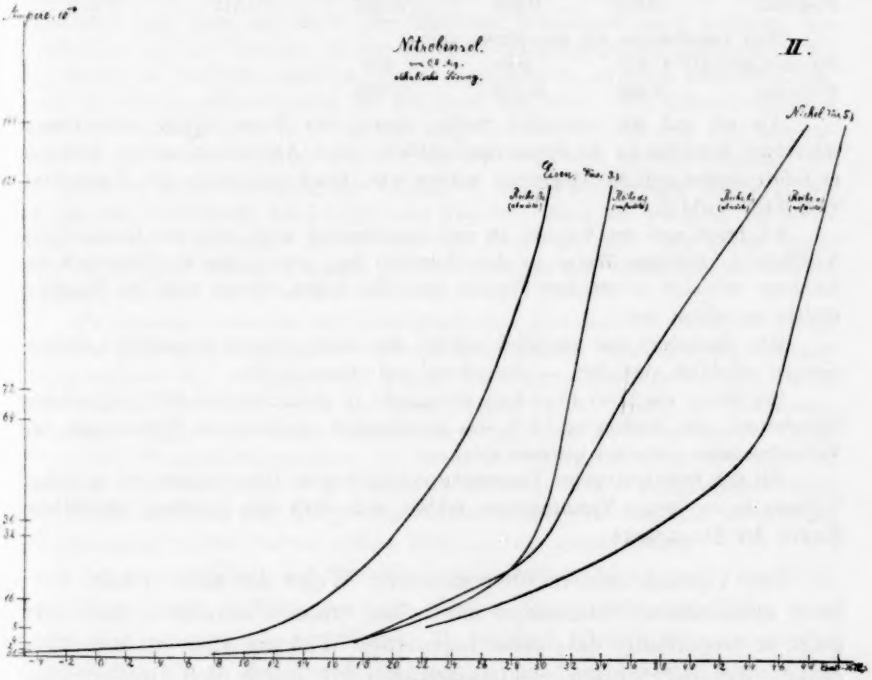


Fig. 6.

Nun wurde ein Strom von 1500.10^{-4} Amp. eingeschaltet, das Potential lag hierbei über 0·9 Volt, es fand heftigste Wasserstoffentwicklung statt. Ich ging wieder auf Strom 1100 zurück, die lebhafte Wasserstoffentwicklung dauerte weiter an, das Potential lag jetzt hier über 0·9 Volt. Bald aber wurde es positiver, nach einigen Minuten betrug es 0·790 Volt, die Wasserstoffentwicklung, die bisher angedauert, wurde nun allmählich schwächer, während das Potential andauernd rasch sank. Bei 0·673 Volt verschwanden die letzten Bläschen an der Elektrode. Der Strom war 1100.10^{-4} Amp. geblieben.

Ich beobachtete jetzt, während das System sich selbst überlassen blieb, den weitern Gang der Potentiale und Stromwerte.

Es betrug um:

Zeit	6 Uhr 5 Min.	6 Uhr 20 Min.	6 Uhr 30 Min.	6 Uhr 45 Min.
Strom in Amp. 10^{-4}	1100	1080	1040	1000
Potential	0·635	0·590	0·570	0·541

Um 6 Uhr 50 Min. versagte plötzlich die Rührung, der Strom sank auf 960, das Potential stieg auf 0·822, während zugleich Wasserstoffentwicklung einsetzte. Nachdem das Rührwerk wieder in Gang gesetzt war, stieg der Strom auf 990, das Potential betrug aber jetzt hier 0·659 Volt; die Wasserstoffentwicklung hatte wieder aufgehört, und die Werte änderten sich weiter wie folgt:

Zeit	6 Uhr 55 Min.	7 Uhr 3 Min.	7 Uhr 13 Min.	7 Uhr 24 Min.	7 Uhr 41 Min.
Strom in Amp. 10^{-4}	990	970	940	850	810
Potential	0·659	0·581	0·557	0·512	0·479

Nun verminderte ich den Strom auf:

Strom in Amp. 10^{-4}	600	500	400
Potential	0·423	0·409	0·385

Als ich auf 300 einstellen wollte, sprang der Strom infolge momentanen schlechten Kontakts an der Stromregulierbrücke einen Augenblick auf 0. Nachdem er sofort wieder auf 300 eingestellt worden war, fand sich hier ein Potential von 0·437 Volt (!).

Ich brach nun den Versuch ab und vergewisserte mich, dass die Luggin'sche Kapillare in richtiger Weise an der Elektrode lag, sowie, dass die Elektrode ein durchaus normales unverändert blankes Aussehen zeigte, ebenso auch die Paraffinschicht unverletzt war.

Der Elektrolyt war natürlich infolge der hohen hindurchgegangenen Strommengen erheblich verändert — rot gefärbt und etwas getrübt.

Ein Strom von $1000 . 10^{-4}$ Amp. verbraucht in einer Stunde 0·0037 Äquivalente Nitrobenzol. Es dürften ca. 15 % des ursprünglich vorhandenen Nitrobenzols bei Versuchsschluss reduziert gewesen sein.

Mit der fortschreitenden Verarmung der Lösung an Depolarisator bei so hohen Strömen in so langer Versuchsdauer erklärt sich auch das spontane allmähliche Sinken der Stromstärke.

Der Versuch lässt in überraschender Weise die aktivierende Wirkung andauernder Polarisation mit hohen Strömen erkennen, und zwar zeigt er augenfällig, dass diese eigenartige Wirkung sich auf den Verbrauch der zugeführten elektrischen Energie durch den Depolarisator bezieht. Wird die Geschwindigkeit dieses Verbrauchs gesteigert, so hört die vordem gleichzeitig vorhandene Reaktion der Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff auf.

Von Interesse ist die starke Verminderung der Aktivität durch selbst ganz kurze Stromunterbrechung. Sie bestätigt schon geschilderte Beobachtungen.

Es ist bisher die Möglichkeit noch nicht erörtert worden, dass die beobachteten Reaktionsbeschleunigungen ihre Ursache nicht in einer Änderung des Elektrodenzustandes, sondern in dem Entstehen eines

Reaktionsproduktes haben könnten, dessen Bildung an gewissen Metallen, die zur Erreichung bestimmter Stromstärken hoch polarisiert werden müssen, besonders begünstigt wird. Wir wissen ja, dass das Auftreten von Reaktionsprodukten stark beschleunigend wirken kann. Allerdings bliebe bei einer solchen Auffassung der Sachlage ein grosser Teil der beobachteten anderweitigen Tatsachen unerklärt. Immerhin war diese Möglichkeit zu beachten.

Um sie zu prüfen, brachte ich sofort nach Beendigung des eben beschriebenen Versuchs in die Lösung, die bei demselben gedient, an Stelle der Nickelelektrode eine Platinelektrode gleicher Art und Grösse und polarisierte sie langsam mit steigenden Strömen unter gleichen Bedingungen wie vorhin. Erst ein Strom von 1400 10^{-4} Amp. liess am Rande der Elektrode Wasserstoffblasen auftreten, das Potential — mit der Kapillare in der Mitte der Elektrodenfläche gemessen — betrug hierbei ca. 0·52 Volt. Auch bei weiterer Steigerung bis auf Strom 1900.10^{-4} Amp. bleibt die Wasserstoffentwicklung auf den Rand beschränkt. Die Potentialverteilung über die Elektrodenfläche ist dabei eine ungleichförmige. Legt man den Kapillarfaden an den Rand, so erhält man ein um etwa 0·23 Volt höheres Potential, und da durch die starke Bewegung der Flüssigkeit infolge der heftigen Rührung, wie ich sie stets verwendete, die Luggin'sche Kapillare immer ein wenig an der Elektrode hin und her gleitet, ist das Potential höchst unruhig. Die hohen Potentiale des vorigen Versuchs hingegen am Nickel zeigten nur relativ geringe Schwankungen.

Der Apparat wurde nun auseinandergenommen, gereinigt, wie immer bei neuem Versuche mit neuem Diaphragma versehen und mit frischer Elektrolytlauge beschickt. Ich polarisierte die Platinelektrode längere Zeit mit wechselnden Strömen, setzte dann frisches Nitrobenzol zu bis zur Konzentration 0·8.10^{-3} Äquiv. pro Kubikcentimeter und steigerte nun wieder langsam den Strom. Erst bei Strom 2000.10^{-4} Amp. begann die Wasserstoffentwicklung am Rande der Elektrode, wobei die Mitte das Potential 0·36 Volt zeigte. Ein spontanes Aufhören der Wasserstoffentwicklung, Sinken des Potentials oder Steigen des Stromes konnte hier am Platin ebensowenig wahrgenommen werden wie an diesem Metalle in der obigen Lösung.

Die Stromstärke, bei der die Depolarisation nicht mehr ausreicht, und Wasserstoff auftritt, ist nach diesen Ergebnissen am Platin eine bedeutend grössere als am Nickel. In frischer Lösung liegt sie hierbei noch höher als in der durch Elektrolyse am Nickel veränderten. Das ist leicht erklärlich, da die Konzentration des Depolarisators in letzterer durch die langdauernde Elektrolyse mit hohen Strömen stark vermindert worden war.

Die Möglichkeit, dass die früher beobachtete Reaktionsbeschleunigung in einer Veränderung der Lösung ihren Grund haben könnte, ist damit ausgeschlossen.

Das wichtigste Ergebnis der vorliegenden vergleichenden Versuche aber ist das folgende. Sie erweisen, dass es sich bei den beobachteten hohen Polarisationen an Nickel-, und wohl ebenso an Eisen-

elektroden, nicht um Übergangswiderstände handeln kann. Denn es lässt sich hier unabhängig von der Potentialermittlung erkennen, dass die Wasserstoffentwicklung an Platinelektroden erst bei dreifach höhern Stromdichten auftritt als an Nickelelektroden, dass man also an einer Platinkathode an dem Punkte, da eben Wasserstoff auftritt, dreimal so viel Nitrobenzol in der Zeiteinheit reduzieren kann, wie an einer Nickelkathode bei beginnender Wasserstoffentwicklung[1]). An letzterer wächst dann allmählich die Reduktionsfähigkeit, bleibt aber immerhin nur auf etwas mehr als die Hälfte derjenigen der Platinkathode beschränkt. Es ist dadurch sichergestellt, dass es sich tatsächlich um eine Verzögerung des Vorganges der elektrischen Reduktion durch die spezifische Metallwirkung einerseits, Beschleunigung derselben durch die aktivierende Polarisationswirkung anderseits handeln muss. Das spontane Steigen des Stromes unter gleichzeitigem Aufhören der Wasserstoffentwicklung charakterisiert letztere Wirkung unzweideutig als Beschleunigung der Reduktionsreaktion.

Versuch 5.

Die Nickelelektrode wurde in reinem Elektrolyten durch zehn Minuten mit Strömen von 20—40 Amp. 10^{-4} polarisiert, dann Nitrobenzol zugefügt und nachstehende Messung vorgenommen.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv.

Beginn mit hohen Strömen (144).

Messrichtung	Stromstärke in Ampère. 10^{-4}	4·5	9	18	36	72	144
←	a. Potentiale	0·1740	0·1965	0·2467	0·3087	0·3560	0·4796
	Intervalle		225	502	620	873	836
→	b. Potentiale	—	0·2231	0·2867	0·3785	0·4581	0·5050
	Intervalle		491	636	918	796	469

Die Messungen erfolgten hier im Gegensatze zu den vorigen Versuchen sehr rasch.

Der Versuch lässt wieder erkennen, dass die Elektrode durch die vorangegangene Polarisation einen aktivern Zustand angenommen hat, den sie dann bei niedern Strömen nicht völlig festzuhalten vermag, daher die zweite, aufwärts gemessene Reihe stark positiver liegt als die erste.

---

[1]) Durch eine höhere elektrochemische Wertigkeit des Reaktionsverlaufes am Nickel kann dies nicht verursacht sein. An Nickelkathoden geht nach Elbs (Zeitschrift f. Elektrochemie **5**, 109. 1898) die Reduktion zunächst nur bis zum Azobenzol, und zwar bei Stromdichten von 8—16 Amp. pro qdcm. Aber selbst Anilinbildung könnte nur die doppelte Strommenge verbrauchen.

Versuch 6.

Zur Kontrolle der frühern Befunde wurde hier wieder ein ähnlicher Versuch, wie er unter 4., Seite 676 beschrieben ist, angeschlossen und mit analogen Resultaten durchgeführt.

Bei Strom 500.10^{-4} Amp. und Potential 0·757 Volt begann Wasserstoffentwicklung. Dieselbe wurde rasch schwächer und verschwand bald, während der Strom spontan auf 515.10^{-4} Amp. gestiegen, das Potential auf 0·723 Volt gefallen war. Ich steigerte den Strom auf 522, wobei wieder Wasserstoffentwicklung begann, — Potential 0·727. Bald wiederholte sich das Spiel: die Wasserstoffentwicklung wurde immer schwächer, während der Strom spontan stieg, und das Potential sank, und bei Strom 527·5, Potential 0·681, war die Wasserstoffentwicklung verschwunden. Der Strom stieg weiter auf 530, wobei das Potential nur noch 0·647 betrug.

Nun steigerte ich den Strom beinahe auf das Doppelte bis 1010.10^{-4} Amp. Stürmische Wasserstoffentwicklung fand statt, das Potential war 0·821 Volt. Wieder aber wird die Wasserstoffentwicklung allmählich schwächer und schwächer, der Strom steigt, das Potential fällt, und bei einem Stromwerte von 1030, Potential 0·729, ist sie kaum mehr sichtbar.

Jetzt ging ich mit dem Strome hinunter auf 576, Potential 0·606, sodann auf 288, Potential 0·456, und weiter auf 144, als plötzlich wiederum infolge schlechten Schlusses am Gleitkontakt durch kaum eine Sekunde Stromlosigkeit herrschte. Das Potential ergab sich danach bei Strom 144 zu 0·492, also wieder ungefähr zu dem Werte, den es bei diesem Strome vor der Polarisation mit starken Strömen am Ende des vorigen Versuchs gezeigt hatte.

Der rasch durchgeführte Versuch lässt erkennen, dass man durch rapide Stromsteigerung die Elektrode rasch stark aktivieren kann, dass die erworbene Aktivität aber schon durch eine momentane Unterbrechung des Stromes wieder fast völlig zum Verschwinden gebracht werden kann.

Nachstehend ist ein Vergleich der Potentiale bei der Wasserstoffentwicklung gegeben, die in den Versuchen beobachtet wurden. Bei der Schwierigkeit des Erkennens dieser Punkte in den gefärbten Depolarisationslösungen und bei den erheblichen Verschiedenheiten, die auftreten, je nachdem rasch oder langsam gearbeitet wird, können sie natürlich nur in ziemlich weiten Grenzen als angenähert gelten, und ich führe sie nur zur beiläufigen Orientierung an[1]). Die Wasserstoffentwicklung trat ein:

bei Strom	500	522	680
und Potential	0·757	0·727	0·728

im reinen Elektrolyten (ohne Depolarisator) bei Potential 0·76[2]).

Das Verschwinden des Wasserstoffs wurde konstatiert:

[1]) An der Platinelektrode sind diese Werte kaum vergleichbar wegen der erwähnten (Seite 679) Ungleichförmigkeit der Potentialverteilung bei der Wasserstoffentwicklung.

[2]) Das entspricht einer Überspannung im Sinne Casparis (l. c.) von 0·27 Volt, Caspari fand am Nickel in $^1/_1$-norm. Schwefelsäure 0·21 Volt.

bei Strom	515	527·5	1030	1100
und Potential	0·723	0·681	0·729	0·673

Das Potential der reversiblen Wasserstoffelektrode würde in der verwendeten alkoholischen Lauge der Rechnung nach bei 0·49 Volt liegen.

Versuch 7

ging der unter 1. Seite 674 beschriebenen Messung unmittelbar voran. Er sollte, wie der analoge Versuch am Eisen (4., Seite 671), einen Anhalt über die Beziehung des Potentials zur Konzentration an der Nickelelektrode geben. Nachdem die Elektrode im reinen Elektrolyten durch 20 Minuten polarisiert war, wurde Nitrobenzol in Mengen, die die Konzentration jeweils verdoppelten, bei dem konstanten Strome 5.10^{-4} zugesetzt und nachstehende Daten erhalten:

Variabel: Konzentration, Potential. Konstant: Strom: 5.10^{-4} Amp.

Konzentration im Äquiv..10^{-3}	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4	0·8
Potentiale (Mittel aus je zwei Ablesungen)	0·3462	0·2886	0·2406	0·2113	0·1909	0·1748
Intervalle		576	480	293	204	161

Die Intervalle der Potentialwerte werden hier mit steigender Konzentration rasch kleiner. Eine Andeutung dieser Erscheinung zeigte auch die Eisenelektrode (vgl. Versuch 5, S. 672). Man findet dieses Verhalten noch in andern Fällen, wo starke Hemmungs- und Aktivierungserscheinungen beobachtet werden. An der Eisenelektrode war diese Änderung der Intervalle so geringfügig, dass sie noch annähernd konstant erschienen, und der Kurvenverlauf sehr annähernd sich durch eine logarithmische Funktion darstellen liess. Hier ist davon keine Rede mehr. Im Vergleich zu dem logarithmischen Verlaufe der Eisenkurve nimmt hier die Polarisierbarkeit anfangs rascher, später langsamer mit steigender Konzentration ab wie dort, die Kurve zeigt hier gegenüber jener eine Ausbiegung (Fig. 7, III).

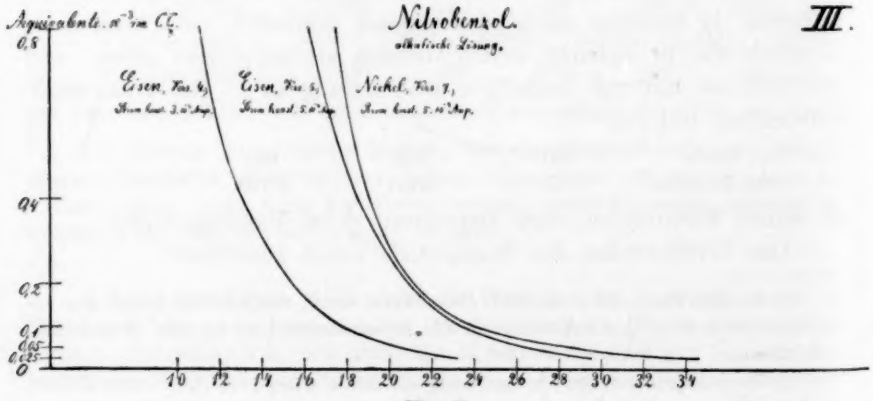


Fig. 7.

Nachstehend ist eine Zusammenstellung derjenigen Versuchsergebnisse verzeichnet, welche sich in Gleichungen von der Form:

$$E = k \log I \pm K$$

darstellen liessen. Daneben ist jeweils derselbe Ausdruck in der umgerechneten Form:

$$E = k \log \frac{I}{K_a . C}$$

gegeben. Die Werte K_a stellen dann, wie früher Seite 657 gezeigt worden ist, im Sinne der Theorie ein Mass der Geschwindigkeitskonstante des Reduktionsvorganges dar.

Metall und Vorbehandlung	Konzentration in Äquiv. $.10^{-3}$ pro ccm	Empirische Funktion $E = k \log I \pm K$	Umgeformte Funktion $E = k \log \frac{I}{K_a C}$
Platin	0·8	$E = 0{\cdot}0482 \log I.10^4 + 0{\cdot}0666$	$E = 0{\cdot}0482 \log \frac{I}{0{\cdot}522 . 10^{-2} C}$
Elektrolyt. Gold	„	$E = 0{\cdot}0489 \log I.10^5 + 0{\cdot}0620$	$E = 0{\cdot}0489 \log \frac{I}{0{\cdot}673 . 10^{-2} C}$
Elektrol. Silber	„	$E = 0{\cdot}0545 \log I.10^4 + 0{\cdot}0643$	$E = 0{\cdot}0545 \log \frac{I}{0{\cdot}826 . 10^{-2} C}$
Eisen	„	$E = 0{\cdot}1246 \log I.10^4 + 0{\cdot}1149$	$E = 0{\cdot}1246 \log \frac{I}{1{\cdot}496 . 10^{-2} C}$
Eisen nach vorheriger andauernder Polarisation	„	$E = 0{\cdot}0936 \log I.10^4 + 0{\cdot}0636$	$E = 0{\cdot}0936 \log \frac{I}{2{\cdot}630 . 10^{-2} C}$
	Strom in Amp. 10^{-4}		
Eisen vorher schwach polarisiert	5	$E = -0{\cdot}0884 \log I.10^4 + 0{\cdot}3266$	$E = 0{\cdot}0884 \log \frac{I}{1{\cdot}010 . 10^{-2} C}$
Eisen vorher stark polarisiert	3	$E = -0{\cdot}0815 \log I.10^4 + 0{\cdot}2626$	$E = 0{\cdot}0815 \log \frac{I}{1{\cdot}770 . 10^{-2} C}$

Beim Vergleiche der Konstanten der verschiedenen Metallelektroden ergibt sich zwischen Platin und Gold keine erhebliche Verschiedenheit. Erheblicher unterscheidet sich das Silber vom Platin, und am stärksten differieren Eisen und Platin. Die früher (Seite 653 ff.) besprochene Doppelnatur in der Wirkung des Elektrodenmaterials äussert sich in der Erhöhung der Konstante K_a einerseits, der Konstante k anderseits an den genannten Metallen, besonders am Eisen. Die erstere Änderung deutet auf eine katalytische Reaktionsbeschleunigung; durch die zweite Änderung aber, deren Wirkung die der erstern stark überwiegt, erfährt der Vorgang an der betreffenden Elektrode — speziell am Eisen — gleichzeitig eine bedeutende Hemmung, — die Eisenelektrode polarisiert sich weit stärker als die Platinelektrode.

Zweifacher Natur ist auch die Wirkung der dauernden Polarisation, wie der Vergleich der Versuche am Eisen untereinander erkennen lässt.

Sie äussert sich einerseits in einer Erhöhung der Konstante K_a — katalytische Beschleunigung —, gleichzeitig aber in einer Erniedrigung der Konstante k. Beide Wirkungen unterstützen hier einander und bewirken Verminderung der Polarisierbarkeit.

II. Nitrobenzol in saurer Lösung.

Zu den vorliegenden Versuchen in saurer Nitrobenzollösung wurde ich angeregt durch die auffallende Beobachtung einer bedeutenden — katalytisch — beschleunigenden Wirkung, welche Goldelektroden auf die Reduktion des Chinhydrons in saurer Lösung ausüben.

Während bei der Reduktion des Nitrobenzols in alkalischer Lösung, wie wir sahen, das Gold als Elektrode sich dem Platin völlig gleich verhält, fand ich in dem erwähnten Falle ein gänzlich verschiedenes Verhalten. Um zu ermitteln, ob es sich hierbei um eine Eigentümlichkeit der Chinhydronreduktion handelt, oder ob auch anderweitig beim Arbeiten in saurer Lösung solche Unterschiede hervortreten, stellte ich die hier folgenden Versuche an, die letztere Vermutung bestätigten. Dieselben sind nur mit den beiden Metallen, Platin und elektrolytisches Gold, ausgeführt worden.

Elektrolyt.

Dieser, von gleicher Art, wie ich ihn für die später zu beschreibenden Versuche mit Chinhydron benutzte, war eine alkoholisch-wässrige Schwefelsäure von folgender Zusammensetzung: 100 ccm einer wässrigen Schwefelsäure, die einen Gehalt von $3{\cdot}936 . 10^{-3}$ Äquivalent H_2SO_4 im Kubikcentimeter besass, wurden mit 95%igem Alkohol auf $^1/_2$ Liter aufgefüllt. Die so hergestellte alkoholische Säure hatte eine spezifische Leitfähigkeit von 0·0162 reziproken Ohms. Entlüftet wurde mit Kohlensäure (vergl. Seite 662).

Depolarisator.

Das verwendete Nitrobenzol war das gleiche wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Platin.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8 . 10^{-3}$ Äquiv. im ccm. Potential stromlos: — 0·750 Volt. Vorpolarisation mit Strom: $64 . 10^{-4}$ Amp. durch 5 Minuten. Beginn mit hohen Strömen (128).

Die Potentiale sind negativ!

Nach Durchführung der Messung steigerte ich den Strom unter Beobachtung der Elektrode und konstatierte das spurenweise Auftreten der ersten Wasserstoffbläschen bei 380, den Beginn erheblicher Wasserstoffentwicklung erst bei Strom $1000 . 10^{-4}$ Amp.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. 10^{-4}	1	2	4	8	16	32	64	128
←	α. Potentiale	0·2005	0·1802	0·1630	0·1417	0·1195	0·0960	0·0680	0·0445
→	β. „	—	0·1737	0·1470	0·1263	0·1018	0·0815	0·0652	0·0295
←	γ. „	—	0·1727	0·1530	0·1372	0·1170	0·0950	0·0710	0·0413
→	δ. „	—	—	0·1480	0·1323	0·1000	0·0775	0·0652	0·0295
	Mittelwerte	0·2005	0·1755	0·1528	0·1344	0·1096	0·0876	0·0673	0·0362
	Intervalle		250	228	183	249	219	203	311

Hieraus berechnet sich eine Funktion: $E = 0{\cdot}0754 \log I.10^4 - 0{\cdot}2000$.

Berechn. Potential	—	0·1772	0·1545	0·1318	0·1091	0·0864	0·0637	0·0410
Δ		+ 17	+ 17	— 26	— 5	— 12	— 36	+ 48

Maximale relative Abweichung: 3·6%.

Elektrolytisches Gold.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv. im ccm. Potential stromlos: — 0·70 Volt. Vorpolarisation mit Strom 8.10^{-4} Ampère durch 10 Minuten.

Die Potentialwerte sind negativ!

a. Beginn mit hohen Strömen (128).

Messrichtung	Stromstärke in Amp. 10^{-4}	1	2	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·3944	0·3568	0·3280	0·3104	0·2927	0·2770	0·2627	0·2482
	Intervalle		[376]	[288]	176	177	156	144	145

Berechnete Funktion: $E = 0{\cdot}0530 \log I.10^4 - 0{\cdot}3583$.

Berechn. Potential	—	—	0·3264	0·3105	0·2945	0·2786	0·2626	0·2467
Δ			— 16	+ 1	+ 18	+ 16	— 1	— 15

Maximale relative Abweichung: 2·3%.

Danach blieb das System durch 15 Minuten bei Strom 8.10^{-4} sich überlassen, worauf die folgende Reihe gemessen wurde.

b. Beginn mit niedern Strömen (1).

Messrichtung	Stromstärke im Amp. 10^{-4}	1	2	4	8	16	32	64	128
→	Potentiale	0·3628	0·3300	0·3060	0·2896	0·2700	0·2514	0·2320	0·2150
	Intervalle		[328]	[237]	167	197	185	194	170

Berechnete Funktion: $E = 0{\cdot}0615 \log I.10^4 - 0{\cdot}3460$.

Berechn. Potential	—	—	0·3070	0·2885	0·2700	0·2514	0·2330	0·2145
Δ			+ 7	— 9	0	0	+ 10	— 5

Maximale relative Abweichung: 1·1%.

Nach Versuchsbeendigung ermittelte ich die Stromstärke, bei der die ersten Bläschen an der Elektrode merkbar wurden, zu 1450, während erhebliche Wasserstoffentwicklung erst bei Strom 3000.10^{-4} Amp. eintrat.

Der Versuch am Platin bietet ein Bild, wie wir es ähnlich am Eisen in alkalischer Nitrobenzollösung beobachten konnten. Beim Ver-

gleiche ist zu beachten, dass die Potentialwerte hier negativ sind. Die Verschiedenheiten der einzelnen Messreihen sind analoge wie dort (vergl. Seite 667). Beim Abwärtsmessen sind die Potentiale negativer, und der Verlauf der Kurve (Fig. 8, IV) nähert sich weitgehend einer logarithmischen Funktion, beim Aufwärtsmessen hingegen zeigen die Kurven eine starke Ausbiegung wie die analogen Eisenkurven.

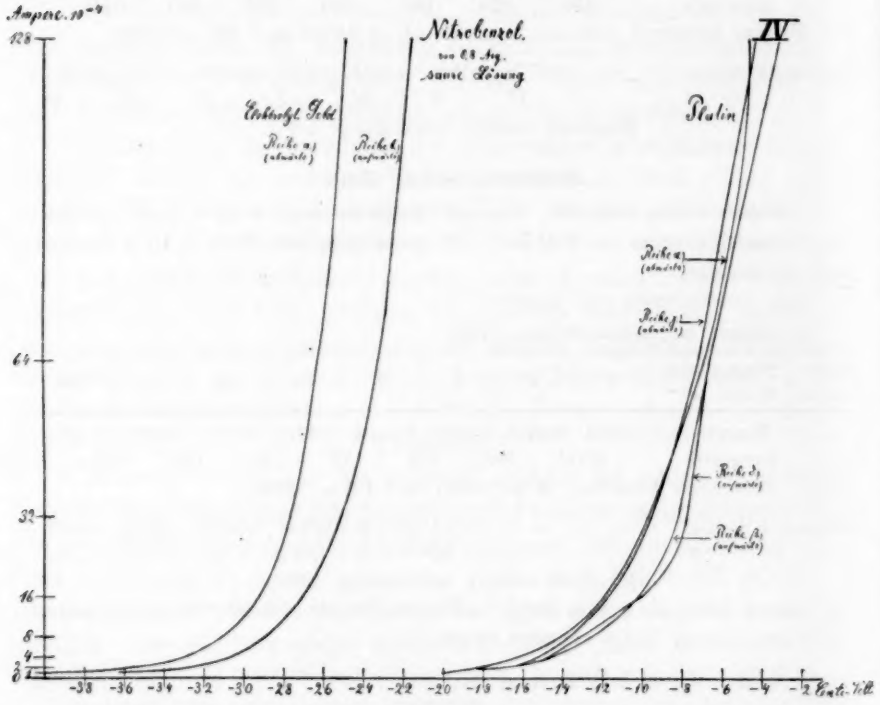


Fig. 8.

Rechnet man aus den Leitfähigkeiten der hier einerseits und bei der alkalischen Nitrobenzolreduktion anderseits verwendeten Lösungen die Konzentrationskette, welcher diese Lösungen entsprechen, so findet man 0·67 Volt. Um so viel sollten also — bei gleicher Konzentration des Depolarisators — in saurer Lösung die Potentialwerte negativer liegen, wenn die Reduktionsfähigkeit des Nitrobenzols hier die gleiche wäre wie in alkalischer Lösung. Man erkennt nun, dass bereits der niedrigste Stromwert von 1 Amp. 10^{-4} in saurer Lösung ein Potential von — 0·20 Volt bedingt. Dem würde — bei gleicher Reduzierbarkeit — in alkalischer Lösung der Wert + 0·47 entsprechen. Man sieht aber, dass dort selbst der höchste gemessene Strom von 144 Amp. 10^{-4} das

Potential erst auf $+0{\cdot}168$ hebt. Das Nitrobenzol ist also in saurer Lösung an Platin ein bedeutend schlechterer Depolarisator als in alkalischer Lösung, eine bereits von Haber[1]) beobachtete Tatsache.

Die Potentialwerte der Goldkathode sind bedeutend negativer als die des Platins, auch die Intervalle und somit die Konstanten vor dem Logarithmus in den berechneten Funktionen sind erheblich niedriger. Das Gold ist also hier weitaus aktiver als das Platin, das Nitrobenzol ist an ihm ein viel stärkerer Depolarisator. Indessen ist diese Aktivität sehr instabiler Art; beim Übergehen von niedern zu höhern Strömen — Aufwärtsmessen — erscheint sie sehr vermindert. Wie man aus den Intervallen erkennen kann, steigen die Potentiale bei den niedrigsten Strömen bedeutend rascher an als der Funktion entspricht, durch die der Kurvenverlauf von Strom 4 bis 128 dargestellt werden kann. Der Übergang in diese Kurvenform erfolgt mit einmal bei Strom 4. Man hat den Eindruck, als würde von diesem Punkte ab die Aktivität plötzlich erhöht.

Ein Vergleich der Wasserstoff entwickelnden Ströme bei den beiden Metallen zeigt, dass diese am Golde gerade dreimal so gross sind wie am Platin. Es ist also ungefähr das Verhältnis wie in alkalischer Lösung zwischen Platin und Nickel.

Ein Vergleich der gefundenen Funktionen gibt folgendes Bild.

Metall und Vorbehandlung	Konzentration in Äquiv. $\cdot 10^{-3}$ im ccm	Empirische Funktion $E = k \log I \pm K$	Umgeformte Funktion $E = k \log \frac{I}{K_a C}$
Platin	0·8	$E = 0{\cdot}0754 \log I.10^4 - 0{\cdot}2000$	$E = 0{\cdot}0754 \log \frac{I}{0{\cdot}056.10^3\, C}$
Elektrolyt. Gold Vorpolarisation: niedere Ströme	„	$E = 0{\cdot}0615 \log I.10^4 - 0{\cdot}3460$	$E = 0{\cdot}0615 \log \frac{I}{53{\cdot}0.10^3\, C}$
Elektrolyt. Gold Vorpolarisation: hohe Ströme	„	$E = 0{\cdot}0530 \log I.10^3 - 0{\cdot}3583$	$E = 0{\cdot}0530 \log \frac{I}{720.10^3\, C}$

Man sieht, dass am Golde neben einer Verkleinerung der Konstante vor dem Logarithmus eine starke Erhöhung der subtraktiven Konstante in der empirischen Funktion einhergeht, die einer etwa 1000fachen Vergrösserung der Konstante K_a in der umgeformten Funktion entspricht. Geht man von hohen zu niedern Strömen über, so tritt eine noch weitergehende Verschiebung der Konstanten in diesem Sinne auf. Der Reaktionsverlauf am Golde und besonders an vorher mit höhern Strömen polarisiertem Golde ist also einesteils durch einen geringern Widerstand

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 506 (1898).

von der Art, wie er in dem Faktor vor dem Logarithmus zum Ausdrucke gelangt, andernteils, und zwar in noch viel höherm Masse durch einen weitern beschleunigenden Einfluss ausgezeichnet. Sieht man die Konstante K_a als Mass der Geschwindigkeitskonstante der Nitrobenzolreduktion an, so folgt, dass diese durch das Gold eine sehr bedeutende — katalytische — Erhöhung erfahren hat.

Die Ergebnisse der Versuche lassen erkennen, dass Nitrobenzol in saurer Lösung an einer Goldkathode schneller, bezw. ökonomischer reduzierbar ist als an blankem Platin.

III. Paranitrophenol in alkalischer Lösung.

p-Nitrophenol wird glatt zu *p*-Amidophenol reduziert[1]).

1 Mol verbraucht hierbei sechs elektrochemische Einheiten, also doppelt so viel wie das Nitrobenzol. Die Konzentration ist im folgenden wie früher in Äquivalenten angegeben, wobei hier somit: ein Äquivalent $^1/_6$ Mol bedeutet.

Elektrolyt

Als diente eine $^1/_1$-norm. Kalilauge, aus reinstem Kalihydrat (Merck) bereitet. Die Leitfähigkeit einer $^1/_1$-norm. Kalilauge beträgt bei 25°: 0·208 reziproke Ohms.

Depolarisator.

Das *p*-Nitrophenol, ein käufliches Präparat von Merck, schmolz bei 111°. 32·46 g desselben, entsprechend 1·4 Äquivalenten wurden in einer so berechneten Menge Kalilauge aufgelöst, dass nach dem Auffüllen auf ein Liter die Flüssigkeit eine Lösung von 1·4 Äquivalent *p*-Nitrophenolkalium in $^1/_1$-norm. Kalilauge darstellte. Von dieser konzentrierten Lösung wurden die berechneten Quantitäten zu 100 ccm des Elektrolyten zugesetzt. Entlüftet wurde anfangs mit Stickstoff, später mit Wasserstoff, da sämtliche untersuchte Metalle in Nitrophenollösung beim Ersatz des Stickstoffs durch Wasserstoff keinerlei Potentialänderung erkennen liessen.

Elektroden.

Die gleichen Metalle wie bei der alkalischen Nitrobenzolreduktion gelangten auch hier zur Untersuchung.

---

[1]) Elbs, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 133 (1900).

Elektrolytisches Gold.

Versuch 1.

Die Elektrode wurde im reinen Elektrolyten mit schwachen Strömen eine halbe Stunde polarisiert, dann Nitrophenol in steigenden Mengen zugesetzt und bei konstantem Potentiale der Zusammenhang von Konzentration und Strom ermittelt.

Variabel: Konzentration, Strom. Konstant: Potential 0·3075 Volt.

Konzentration in Äquivalent. 10^{-3}	0	0·00625	0·0125	0·025	0·05	0·1
Strom in Amp. 10^{-4}	Reststrom 0·07	0·56	1·20	2·20	4·20	8·13
„ „ „ „ nach 2 Minuten	0·07	0·58	1·20	2·30	4·30	8·13
Mittelwert nach Abzug des Reststroms	—	0·50	1·13	2·18	4·18	8·06
Verhältnis: $\frac{I}{C}$ = konstant	—	8·0	9·0	8·7	8·4	8·06

Mit grosser Annäherung gilt hier die Beziehung: $\frac{C}{I} = 8{\cdot}4$.

Versuch 2

schloss sich unmittelbar an den eben beschriebenen Versuch an.

Nach Erreichung der Konzentration 0·1 wurde eine Strompotentialreihe, beginnend mit hohen Strömen abwärts, und daran schliessend eine Reihe aufwärts gemessen. Hierauf wurde die Konzentration verdoppelt und in gleicher Weise verfahren u. s. f. Durch diese kombinierte Messweise erhält man in einem einheitlichen Versuche Potential—Strom-, Potential—Konzentration- und Konzentration—Stromkurven. Bedingung ist natürlich Stabilität des Elektrodenzustandes während der verhältnismässig langen Dauer der Messung, $1 - 1^1/_2$ Stunden. Diese war hier eine genügende.

Die erhaltenen Zahlenwerte sind nachstehend angeführt. Die dann folgende Tabelle gibt die Mittelwerte und deren Intervalle. Die Horizontalreihen enthalten die Beziehung: Strom—Potential, die Vertikalreihen die Beziehung: Konzentration—Potential, die schiefen Querreihen, welche man erhält, wenn man die Potentiale vergleicht, die verdoppelten Strömen bei gleichzeitig verdoppelten Konzentrationen entsprechen, lassen auf die Funktion von Strom und Konzentration schliessen. Die Abweichung dieser Potentiale von ihrem unten angeführten Gesamtmittel entspricht der Abweichung von der Funktion $\frac{I}{C}$ = konstant, der die Kurve hier in grosser Annäherung folgt.

Sobald die Beziehung $\frac{I}{C}$ = konstant gilt, kann man aus den genannten Gesamtmittelwerten direkt eine allgemeine Funktion rechnen, die das Potential mit Strom und Konzentration verknüpft.

Die graphische Darstellung auf Fig. 9, V lässt die Beziehungen deutlich hervortreten.

Variabel: Konzentration, Strom, Potential.

Konzentration in Äquiv. 10^{-3}	Messrichtung	Stromstärke in Ampère $\cdot 10^{-4}$	2	4	8	16	32	64	128
0·1	←	Potentiale	0·2588	0·2818	0·3040	0·3252	—	—	—
	→	„	—	0·2818	0·3045	0·3258	0·3490	—	—
0·2	←	„	—	0·2624	0·2836	0·3057	0·3273	—	—
	→	„	—	—	0·2830	0·3045	0·3258	0·3472	—
0·4	←	„	—	0·2413	0·2647	0·2872	0·3083	0·3276	0·3478
	→	„	—	—	0·2660	0·2896	0·3092	0·3300	0·3500
						Mittelwerte			
0·1		Potentiale	0·2588	0·2818	0·3042	0·3255	0·3490	—	—
		Intervalle I[1]		230	224	213	235	—	—
		Intervalle II		194	209	204	224		
0·2		Potentiale	—	0·2624	0·2833	0·3050	0·3266	0·3472	—
		Intervalle I		—	209	218	215	206	—
		Intervalle II		211	180	167	178	184	
0·4		Potentiale	—	0·2413	0·2653	0·2884	0·3088	0·3288	0·3488
		Intervalle I		—	240	231	204	200	200
		Gesamtmittel	—	0·2413	0·2622	0·2845	0·3060	0·3270	0·3483
		Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}0711 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2414$						
		Berechnetes Potential	—	0·2414	0·2628	0·2842	0·3056	0·3270	0·3484
		Δ	—	+ 1	+ 6	— 3	— 4	0	+ 1
		Max. rel. Abweichung	$\frac{1}{2}$ %						

Platin.

Zum Vergleiche seien die Resultate eines von Haber und Russ[2] mit blanker Platinkathode in ganz analoger Art ausgeführten Versuches angeführt. Er führte auf eine Funktion: $E = 0{\cdot}0679 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2660$.

Stromstärke in Ampère $\cdot 10^{-4}$	4	8	16	32	64	128	256
Gesamtmittel der Potentiale	0·2456	0·2658	0·2868	0·3073	0·3267	0·3473	0·3691
Intervalle		202	210	210	179	206	218

Elektrolytisches Silber.

Versuch 1.

Die Elektrode wurde im reinen Elektrolyten mit schwachen Strömen eine halbe Stunde polarisiert, sodann folgte nachstehende Messung.

[1] Intervalle I bedeutet die Intervalle bei verdoppelten Strömen, Intervalle II diejenigen bei verdoppelten Konzentrationen.

[2] Loc. cit. S. 641.

Variabel: Konzentration, Strom. Konstant: Potential 0·3075.

Konzentration in Äquiv. 10^{-3}	0	0·00625	0·0125	0·025	0·05
	Reststrom				
Strom in Ampère $.10^{-4}$	0·2	1·95	3·0	5·7	12·3
„ „ „ „ nach 2 Minuten	0·2	1·65	2·9	5·9	11·8
Mittelwerte nach Abzug des Reststroms	—	1·6	2·75	5·6	11·9
Verhältnis: $\frac{I}{C}$ = konstant	—	25·6	22·0	22·4	23·8

Es ergibt sich die Beziehung: $\frac{I}{C} = 23{\cdot}5$.

Unmittelbar hieran schloss sich der wie am Golde durchgeführte.

Versuch 2.

Variabel: Konzentration, Strom, Potential.

Konzentration in Äquiv. 10^{-3}	Messrichtung	Stromstärke in Amp. 10^{-4}	1	2	4	8	16	32	64	128
0·05	←	Potentiale	0·2612	0·2737	0·2884	0·3045	0·3252	—	—	—
	→	„	—	0·2754	0·2908	0·3074	0·3270	—	—	—
0·1	←	„	0·2427	0·2582	0·2725	0·2890	0·3062	0·3281	—	—
	→	„	—	0·2612	0·2760	0·2925	0·3114	0·3341	—	—
0·2	←	„	—	0·2415	0·2582	0·2725	0·2896	0·3114	0·3353	—
	→	„	—	—	0·2591	0·2772	0·2955	0·3170	0·3424	—
0·4	←	„	—	—	0·2390	0·2564	0·2760	0·2955	0·3174	0·3442
	→	„	—	—	—	0·2594	0·2775	0·2997	0·3210	0·3460

Konzentration in Äquiv. 10^{-3}		Mittelwerte							
0·05	Potentiale	0·2612	0·2745	0·2896	0·3060	0·3261	—	—	—
	Intervalle I	133	151	164	201	—	—	—	
	Intervalle II	185	148	154	152	173			
0·1	Potentiale	0·2427	0·2597	0·2742	0·2908	0·3088	0·3311	—	—
	Intervalle I	170	145	166	180	223	—	—	
	Intervalle II		182	154	159	162	169		
0·2	Potentiale	—	0·2415	0·2588	0·2749	0·2926	0·3142	0·3388	—
	Intervalle I	—	173	161	177	216	246	—	
	Intervalle II			197	170	158	166	196	
0·4	Potentiale	—	—	0·2391	0·2579	0·2768	0·2976	0·3192	0·3451
	Intervalle I	—	—	188	189	208	216	259	
	Gesamtmittel	—	—	0·2410	0·2590	0·2750	0·2950	0·3120	—
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}0614 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2395.$							
	Berechnetes Potential	—	—	0·2394	0·2579	0·2763	0·2948	0·3133	—
	Δ	—	—	— 16	— 11	+ 13	— 2	+ 13	
	Max. rel. Abweichung	1·7 %							

Gewalztes Silber.

Die Elektrode wurde im reinen Elektrolyten durch eine halbe Stunde und nach Zusatz von Nitrophenol eine weitere Viertelstunde mit wechselnden Strömen polarisiert und sodann nachstehende Messung durchgeführt.

Variabel: Konzentration, Strom, Potential.

Konzentration in Äquiv..10^{-3}	Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	1	2	4	8	16	32	64	128
0·1	←	Potentiale	0·2456	0·2618	0·2798	0·2985	0·3162	—	—	—
	→	„	—	0·2612	0·2801	0·3000	0·3186	—	—	—
0·2	←	„	0·2320	0·2426	0·2648	0·2842	0·3040	0·3264	—	—
	→	„	—	0·2474	0·2654	0·2848	0·3054	0·3264	—	—
0·4	←	„	—	0·2267	0·2450	0·2660	0·2860	0·3072	0·3290	—
	→	„	—	—	0·2456	0·2660	0·2866	0·3068	0·3295	—
0·8	←	„	—	0·2194	0·2278	0·2474	0·2695	0·2900	0·3102	0·3311
	→	„	—	—	0·2270	0·2480	0·2684	0·2908	0·3122	0·3332

		Mittelwerte							
0·1	Potentiale	0·2456	0·2615	0·2800	0·2993	0·3174	—	—	—
	Intervalle I		159	185	193	181	—	—	—
	Intervalle II	136	147	150	148	127			
0·2	Potentiale	0·2320	0·2468	0·2650	0·2845	0·3047	0·3264	—	—
	Intervalle I		148	183	194	202	217	—	—
	Intervalle II		201	198	185	184	194		
0·4	Potentiale	—	0·2267	0·2453	0·2660	0·2863	0·3070	0·3292	—
	Intervalle I		—	186	207	203	207	222	—
	Intervalle II			179	183	173	166	180	
0·8	Potentiale	—	—	0·2274	0·2477	0·2690	0·2904	0·3112	0·3322
	Intervalle I		—	—	203	213	214	208	210
	Gesamtmittel	—	—	0·2287	0·2464	0·2654	0·2853	0·3055	0·3263
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}0661 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2459$							
	Berechnetes Potential	—	—	0·2260	0·2459	0·2658	0·2857	0·3056	0·3255
	Δ	—	—	— 27	— 5	+ 4	+ 4	+ 1	— 12
	Max. rel. Abweichung				2·7 %				

Versuch 1. **Eisen.**

Halbstündige Vorpolarisation mit wechselnden Strömen im reinen Elektrolyten. Variabel: Konzentration, Strom. Konstant: Potential 0·3075 Volt.

Konzentration in Äquiv..10^{-3}	0	0·0125	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4	0·8
	Reststrom							
Strom in Amp..10^{-3}	0·12	0·48	0·88	1·56	2·85	5·52	10·4	19·0
„ „ „ „ nach 3 Min.	0·12	0·47	0·86	1·56	2·80	5·47	10·4	—
Mittelwerte nach Abzug d. Reststroms	—	0·35	0·75	1·44	2·71	5·38	10·28	18·88
Verhältnis: $\frac{I}{C}$ = konstant	—	2·85	3·00	2·90	2·70	2·70	2·55	2·35

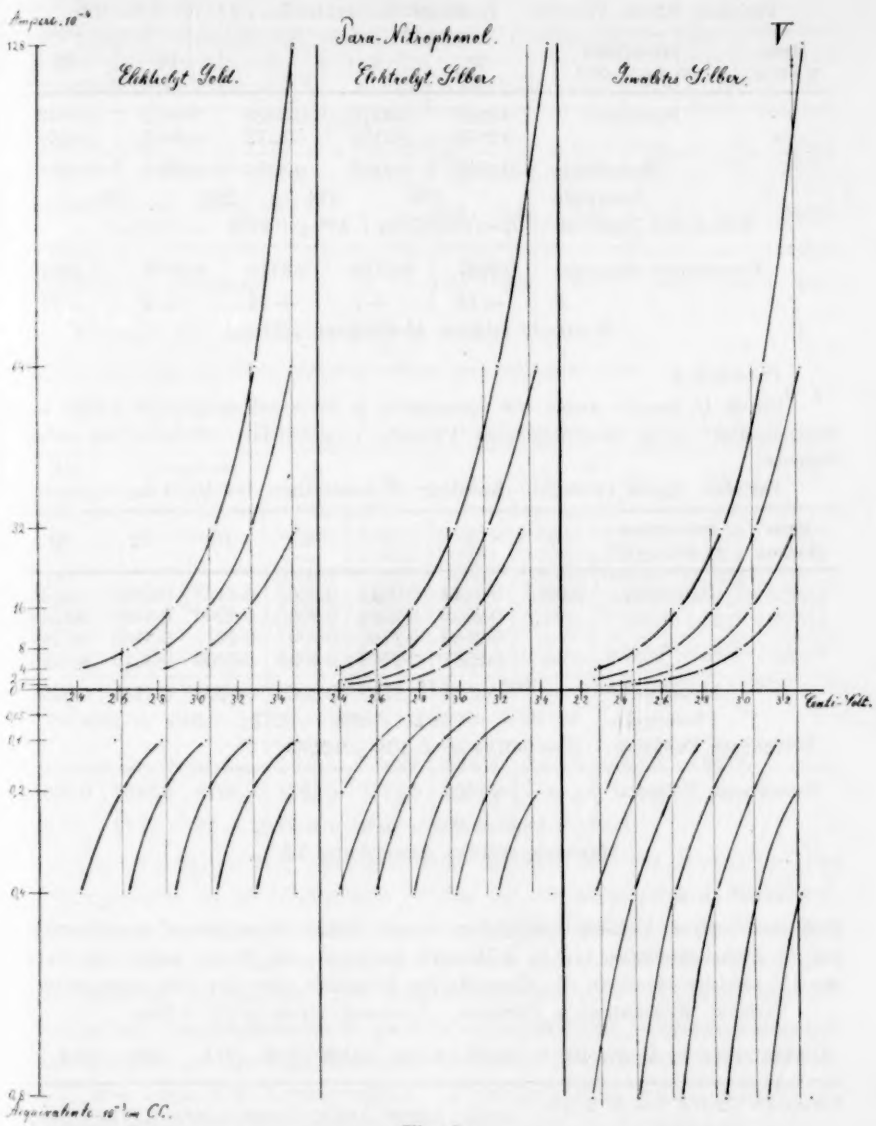


Fig. 9.

Es ergibt sich die Beziehung: $\frac{I}{C} = 2{\cdot}72$.

Versuch 2.

Die Elektrode wurde $^1/_2$ Stunde mit schwachen Strömen vorpolarisiert. Beginn mit hohen Strömen.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration: $0{\cdot}1 . 10^{-3}$ im ccm.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $. 10^{-4}$	2	4	8	16	32
←	Potentiale	0·2998	0·3212	0·3420	0·3652	0·3867
→	„	0·2960	0·3152	0·3372	0·3604	0·3867
	Mittelwerte	0·2980	0·3182	0·3396	0·3628	0·3867
	Intervalle		203	214	232	239
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}0736 \log I . 10^4 + 0{\cdot}2746$				
	Berechnetes Potential	0·2967	0·3189	0·3410	0·3632	0·3853
	Δ	− 13	+ 7	+ 14	+ 4	− 14

Maximale relative Abweichung 1·5 %.

Versuch 3.

Durch $^1/_2$ Stunde wurde mit Stromstärke $4 . 10^{-4}$ bei steigendem Zusatz von Depolarisator (siehe den folgenden Versuch) vorpolarisiert. Beginn mit hohen Strömen.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration: $0{\cdot}4 . 10^{-3}$ Äquiv. im ccm.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $. 10^{-4}$	1	2	4	8	16	32	64
←	Potentiale	0·2267	0·2444	0·2647	0·2867	0·3123	0·3360	0·3634
→	„	—	0·2509	0·2736	0·2955	0·3200	0·3450	0·3736
←	„	—	0·2563	0·2760	0·2997	0·3217	0·3460	0·3748
→	„	—	0·2587	0·2796	0·3033	0·3260	0·3510	0·3795
	Mittelwerte	—	0·2528	0·2735	0·2963	0·3200	0·3445	0·3728
	Intervalle			207	228	237	245	283
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}0794 \log I . 10^4 + 0{\cdot}2263$						
	Berechnetes Potential	—	0·2502	0·2741	0·2979	0·3218	0·3457	0·3697
	Δ	—	− 26	+ 6	+ 16	+ 18	+ 12	− 31

Maximale relative Abweichung 2·6 %.

Versuch 4

ging dem vorigen Versuch unmittelbar voran. Jeder Potentialwert wurde zweimal in Zwischenräumen von je 2 Minuten bestimmt, die Werte waren innerhalb der Ablesefehler identisch, die Konstanz des Potentials also eine sehr weitgehende.

Variabel: Konzentration, Potential. Konstant: Strom: $4 . 10^{-4}$ Amp.

Konzentration in Äquiv. $. 10^{-3}$	0·006	0·012	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4
Potentiale (Mittel aus je 2 Ablesungen)	0·3820	0·3598	0·3380	0·3182	0·2988	0·2794	0·2600
Intervalle		222	218	198	194	194	194
Berechnete Funktion	$E = -0{\cdot}0672 \log C . 10^4 + 0{\cdot}2992$						
Berechnetes Potential	0·3802	0·3600	0·3397	0·3195	0·2993	0·2791	0·2588
Δ	− 18	+ 2	+ 17	+ 13	+ 5	− 3	− 12

Maximale relative Abweichung 1·5 %.

Versuch 1. **Nickel.**

Variabel: Konzentration, Strom. Konstant: Potential 0·3075 Volt.

Konzentration in Äquiv. $.10^{-3}$	0	0·0125	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4
	Reststrom						
Strom in Amp. $.10^{-4}$	0·1	1·10	1·80	3·10	5·7	11·0	19·5
Strom nach 3 Minuten	0·1	1·00	1·60	3·20	5·8	11·0	19·2
Mittelwerte nach Abzug des Reststroms	—	0·95	1·60	3·05	5·65	10·9	19·25
Verhältnis: $\frac{I}{C}$ = konstant	—	7·60	6·40	6·10	5·65	5·45	4·8

Es ergibt sich die Beziehung: $\frac{I}{C} = 6{\cdot}00$.

Unmittelbar an diese Messung schloss sich nachstehender

Versuch 2.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}4.10^{-3}$ Äquiv. im ccm.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	2	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·2402	0·2611	0·2831	0·3033	0·3230	0·3450	0·3700
→	„	—	0·2624	0·2831	0·3040	0·3253	0·3473	0·3748
←	„	0·2408	0·2627	0·2840	0·3045	0·3256	0·3480	—
→	„	0·2402	0·2618	0·2837	0·3050	0·3271	0·3513	0·3813
←	„	0·2432	0·2624	0·2855	0·3063	0·3283	0·3513	0·3813
	Mittelwerte	0·2411	0·2626	0·2840	0·3046	0·3258	0·3485	0·3768
	Intervalle		215	214	206	212	227	283
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}0709 \log I \,.\, 10^4 + 0{\cdot}2197$						
	Berechnetes Potential	0·2410	0·2623	0·2837	0·3050	0·3263	0·3477	—
	Δ	−1	−3	−3	+4	+5	−8	—

Maximale relative Abweichung 0·8 %.

Das Verhalten der verschiedenen Metalle bei der Reduktion des *p*-Nitrophenols ist im Gegensatze zu den bei der alkalischen Nitrobenzolreduktion gefundenen Verhältnissen ein sehr gleichmässiges. Insbesondere die Aktivierungserscheinungen, die dort so charakteristisch waren, sind hier kaum zu beobachten. Der Elektrodenzustand ist ein höchst stabiler, der Verlauf der Kurven durch grosse Regelmässigkeit ausgezeichnet. Bei allen Metallen ist der logarithmische Charakter sowohl der Strom—Potential-, wie auch der Konzentration—Potentialkurven scharf ausgeprägt, während Strom und Konzentration einander stets proportional erscheinen.

Einen Vergleich der Stromstärken, also Reaktionsgeschwindigkeiten, die bei bestimmtem Potentiale an den verschiedenen Metallen gefunden wurden, ermöglicht nachstehende Tabelle 1.

Anderseits gibt Tabelle 2 die Potentialwerte wieder, welche die verschiedenen Metalle bei einer mittlern Stromstärke zeigten.

Tabelle 1.

Metall	Stromstärken in Amp. 10^{-4} (nach Abzug des Reststroms) bei Potential 0·3075 Volt und Konzentration 0·05	Konzentration 0·1	Konzentration 0·4
Elektrolytisches Silber	11·8	—	—
„ Gold	4·18	8·06	28·0
Blankes Platin	3·08	6·65	—
Nickel	3·05	5·65	19·25
Eisen	1·44	2·71	10·3

Tabelle 2.

Metall	Potentiale bei Strom $16 . 10^{-4}$ Amp. und Konzentration $0{\cdot}4 . 10^{-3}$ Äquiv.
Elektrolytisches Silber	0·2768
Gewalztes Silber	0·2863
Elektrolytisches Gold	0·2884
Blankes Platin	0·2988
Nickel	0·3046
Eisen	0·3200

Ein Vergleich der gefundenen Funktionen gibt:

Tabelle 3.

Metall	Konzentration in Äquiv. $. 10^{-3}$ im ccm	Empirische Funktion $E = k \log I + K$	Umgeformte Funktion $E = k \log \frac{I}{K_a . C}$
Elektrolyt. Silber	variabel	$E = 0{\cdot}0614 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2395$	$E = 0{\cdot}0614 \log \frac{I}{1{\cdot}76 . 10^{-4} C}$
Gewalztes Silber	„	$E = 0{\cdot}0661 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2459$	$E = 0{\cdot}0661 \log \frac{I}{1{\cdot}90 . 10^{-4} C}$
Elektrolyt. Gold	„	$E = 0{\cdot}0711 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2414$	$E = 0{\cdot}0711 \log \frac{I}{4{\cdot}02 . 10^{-4} C}$
Blankes Platin	„	$E = 0{\cdot}0679 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2660$	$E = 0{\cdot}0679 \log \frac{I}{1{\cdot}21 . 10^{-4} C}$
„	0·4	$E = 0{\cdot}0643 \log I . 10^{4} + 0{\cdot}2208$	$E = 0{\cdot}0643 \log \frac{I}{0{\cdot}92 . 10^{-4} C}$
Nickel	„	$E = 0{\cdot}0709 \log I . 10^{4} + 0{\cdot}2197$	$E = 0{\cdot}0709 \log \frac{I}{2{\cdot}00 . 10^{-4} C}$
Eisen	„	$E = 0{\cdot}0794 \log I . 10^{4} + 0{\cdot}2263$	$E = 0{\cdot}0794 \log \frac{I}{3{\cdot}43 . 10^{-4} C}$
„	0·1	$E = 0{\cdot}0736 \log I . 10^{4} + 0{\cdot}2746$	$E = 0{\cdot}0736 \log \frac{I}{1{\cdot}86 . 10^{-4} C}$
Eisen	Stromstärke in Amp. 10^{-4} 4	$E = -0{\cdot}0672 \log C . 10^{4} + 0{\cdot}2992$	$E = 0{\cdot}0672 \log \frac{I}{2{\cdot}24 . 10^{-4} C}$

Die geringste Polarisierbarkeit finden wir hier am elektrolytischen Silber, die höchste am Eisen. Diese beiden Metalle zeigen gegenüber den andern recht erhebliche Unterschiede. So ist die Stromstärke — Reaktionsgeschwindigkeit — am elektrolytischen Silber etwa dreimal so gross als an den andern Metallen bei gleichem Potentiale, während anderseits die des Eisens kaum die Hälfte der Stromstärke der letztern beträgt. Die übrigen Metalle hingegen zeigen eine grosse Gleichartigkeit.

Der Vergleich der Funktionen lässt erkennen, dass die Unterschiede in der Polarisierbarkeit der verschiedenen Metalle, wie bei der alkalischen Nitrobenzolreduktion hauptsächlich auf jenen Einfluss zurückgehen, der in der Grösse der Konstanten vor dem Logarithmus zum Ausdrucke kommt. Änderung von K_a — also der Geschwindigkeitskonstante — von der ausgeprägten Art, wie sie bei der sauren Nitrobenzolreduktion zu beobachten waren, finden sich hier ebenso wenig wie am Nitrobenzol in alkalischer Lösung.

IV. Natriumhypochlorit.

Einen eigenartigen Fall stellt die elektrische Reduktion des Hypochlorits dar:

$$NaOCl + 2H^{\cdot} + 2\ominus = Na^{\cdot} + Cl' + H_2O. \qquad (1)$$

Von vornherein würde man voraussetzen, dass dieser Vorgang ein umkehrbarer sei, denn bei anodischer Polarisation von Chlornatrium entsteht Hypochlorit. Theoretisch könnte man nicht nur dies, sondern auch mit grosser Wahrscheinlichkeit erwarten, dass die Reaktion sich stets dem Gleichwichtszustande überaus nahe befinden, die Elektrode somit unpolarisierbar sein würde.

Die Reaktion (1) muss, wenn man voraussetzt, dass der Vorgang einfacher Dissociation in die Ionen überaus hohe Geschwindigkeitskonstanten besitzt, im „beharrlichen" Gleichgewichte mit dem Vorgange:

$$Na^{\cdot} + OCl' + 2H^{\cdot} + 2\ominus = Na^{\cdot} + Cl' + H^{\cdot} + OH' \qquad (2)$$

stehen, der unter Weglassung der unverändert bleibenden Ionen einfach lautet:

$$H^{\cdot} + OCl' + 2\ominus = Cl' + OH'. \qquad (3)$$

Nun ist von Jakowkin[1]) nachgewiesen, dass das Gleichgewicht:

$$HOCl + HCl \rightleftarrows Cl_2 + H_2O \qquad (4)$$

sich äusserst rasch einstellt. Letzteres aber steht durch das Gleichgewicht:

$$Cl_2 \rightleftarrows 2Cl' - 2\ominus \qquad (5)$$

in leicht ersichtlicher Beziehung zu Vorgang (3), für den man also, falls

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 613 (1899).

(5) ein reversibler Vorgang mit überaus grossen Geschwindigkeitskonstanten ist, dasselbe voraussetzen müsste.

Das Experiment zeigt das Gegenteil. Die Hypochloritelektrode polarisiert sich am stärksten unter allen hier untersuchten Elektroden, und zwar in einer Art, die den Gedanken an Diffusionserscheinungen völlig ausschliesst. In auffallender Weise tritt an den Hypochloritelektroden — auch an Platin und Gold — die aktivierende Wirkung dauernder Polarisation zu Tage. Die Änderungen des Elektrodenzustandes durch diese Wirkung treten hier so rasch und intensiv auf, dass es nur durch einen Kunstgriff, nämlich durch längere Vorpolarisation der Elektrode mit wasserstoffentwickelnden Strömen, gelingt, eine genügende Stabilität zu erzielen, welche die Vornahme von Messungen ermöglicht.

Eine Platinelektrode, die in eine Hypochloritlösung taucht, welche $0{\cdot}8 . 10^{-3}$ Äquivalente Hypochlorit im Kubikcentimeter enthält, zeigt stromlos ein Potential von $-0{\cdot}974$ Volt, übertrifft also bedeutend die Sauerstoffelektrode, die in dem verwendeten Elektrolyten — $^2/_1$-norm. Natronlauge + $NaCl$ — ein Potential von etwa $-0{\cdot}60$ Volt zeigen müsste[1]). Aus dem so ausserordentlich negativen Potential wird man auf eine hohe Oxydationskraft des Depolarisators, d. h. bedeutende freie Energie des Reduktionsvorganges schliessen.

Überraschenderweise findet man aber die Depolarisationsfähigkeit der Elektrode so gering, dass schon der winzige Strom von $1{\cdot}0 . 10^{-4}$ Ampère das Potential bis auf $-0{\cdot}77$ Volt, um volle 0·2 Volt verschiebt (!). Die weiterhin bei jeweils verdoppelten Strömen auftretenden Potentialintervalle sind ausserordentlich gross. Sie können durch vorherige starke Polarisation der Elektrode bis auf weniger als die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes herabgedrückt werden. Die Potentialwerte nähern sich dann gleichzeitig demjenigen im stromlosen Zustande so weit, dass bei

[1]) Man sollte erwarten, dass an einer solchen Elektrode freiwillige Sauerstoffentwicklung stattfindet. Dies trifft jedoch nur in minimalem Masse zu, wie aus einigen Versuchen über die Einwirkung von platiniertem Platin auf Hypochlorit- und Unterchlorigsäurelösungen hervorgeht, die ich früher gelegentlich ausgeführt habe. Als ein platiniertes Platinblech im Dunkeln zwei Tage in Hypochloritlauge, — im verschlossenen Gefässe und unter wiederholtem Umschwenken — gelegen hatte, zeigte die Lauge eine Verminderung des Sauerstoffgehaltes um 1·09% gegen einen Parallelversuch ohne Platin. Ein gleichartiger Versuch mit freier unterchloriger Säure (hergestellt durch Einleiten von Chlor in Quecksilberoxydaufschwemmung) ergab eine Verminderung an dem platinierten Platin um 23·9% Sauerstoff in 18 Stunden. Die Sauerstoffentwicklung der Hypochloritlauge ist selbst an platiniertem Platin sonach eine äusserst langsame.

Strom $1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ Ampère der vorher bestandene Unterschied gegen dieses Potential auf etwas weniger als 0·1 Volt vermindert erscheint. Die Potentialintervalle sind dann im Messgebiete konstant, wie dies bei den bisher besprochenen irreversiblen Reaktionen der Fall war.

Die Reaktion:

$$NaOCl + 2H' + 2\ominus = Na' + Cl' + H_2O$$

ist also in ihrem Ablaufe sehr bedeutend gehemmt.

Dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion selbst, wie auch jener Reaktionen, die sie mit dem Jakowkinschen Gleichgewichte verknüpfen, zeitlich begrenzt und veränderlich sein kann, steht mit keiner Erfahrung im Widerspruche (vergl. dazu Seite 646).

Elektrolyt.

Für die Versuche mit Hypochlorit wurde als Elektrolyt eine $^2/_1$-norm. Natronlauge benutzt, in der im Liter 93·6 g Chlornatrium gelöst enthalten waren. 1 ccm der Lauge enthielt also $2{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$ Äquivalente *NaOH* + $0{\cdot}80 \cdot 10^{-3}$ Mole *NaCl*. Das verwendete Natronhydrat war aus Metall hergestelltes schwermetallfreies Präparat.

Depolarisator.

Die Hypochloritlauge wurde durch Einleiten von Chlorgas unter Kühlung in eine $^4/_1$-norm. Natronlauge hergestellt, unter Einhaltung der Massregeln, die Förster und Jorre[1]) benutzten, um Chloratbildung auszuschliessen. Sie wurde in geeigneter Weise so mit Wasser, bezw. Natronlauge verdünnt, dass 1 ccm genau $1{\cdot}60 \cdot 10^{-3}$ Äquivalente *NaOCl* + $0{\cdot}80 \cdot 10^{-3}$ Mole *NaCl* + $2{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$ *NaOH* enthielt.

Der Hypochloritgehalt wurde übereinstimmend jodometrisch und nach Penot festgestellt, ein Chloratgehalt war nicht erkennbar.

Der Zusatz dieser Hypochloritlauge zu dem obigen Elektrolyten verändert, wie ersichtlich, zufolge der gewählten Konzentrationen nur den Gehalt an Hypochlorit in der Elektrolytlösung.

Elektroden.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf elektrolytisches Gold, blankes Platin, Eisen und Nickel.

Die Potentialwerte waren hier vielfach nicht mit dem hohen Grade der Genauigkeit bestimmbar wie in den bisherigen Messungen, da der Elektrodenzustand sehr veränderlich ist und eine äusserst rasche Messung erfordert. Am stabilsten verhielt sich das Gold.

Sämtliche Potentialwerte sind, wo nicht ausdrücklich bemerkt, negativ.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2], **59**, 53 (1899).

Versuch 1. **Elektrolytisches Gold.**

Im reinen Elektrolyten herrschte stromlos das Potential — 0·35 Volt, ein Reststrom von $0{\cdot}14.10^{-4}$ Amp. bedingt das Potential + 0·39 Volt.
Variabel: Konzentration, Potential. Konstant: Strom 4.10^{-4} Amp.

Konzentration in Äquiv. . 10^{-3}	0·00625	0·0125	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4
Potentiale	0·2583	0·3447	0·4197	0·4886	0·5460	0·5955	0·6444
Intervalle		864	750	559	604	495	489

Man findet hier die gleiche Erscheinung, wie sie der analoge Versuch bei der Reduktion des Nitrobenzols an einer Nickelkathode zeigte, — das Sinken der Potentialintervalle mit steigender Konzentration. Die Intervalle selbst sind hingegen hier annähernd doppelt so gross wie dort.

Versuch 2.

Die Elektrode wurde in der Hypochloritlauge 10 Minuten mit Strom 32.10^{-4} Amp. und 2 Minuten mit Strom 1000.10^{-4} Amp. vorpolarisiert, dann folgte nachstehende Messung:
Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. 10^{-4}	2	4	8	16	32	64	128	256	512
←	Potentiale	0·7350	0·7110	0·6720	0·6300	0·5830	0·5420	0·4980	0·4362	0·3702
→	„	0·7360	0·7080	0·6690	0·6245	0·5780	0·5312	0·4842	0·4282	0·3712
Mittelwerte		0·7355	0·7095	0·6705	0·6273	0·5805	0·5366	0·4911	0·4322	0·3707
Intervalle			260	390	432	468	439	455	589	615
Berechnete Funktion		$E = 0{\cdot}1493 \log I.10^4 - 0{\cdot}8029$								
Berechnetes Potential				0·6711	0·6262	0·5812	0·5363	0·4914		
				Δ	+ 6	— 11	+ 7	— 3	+ 3	

Maximale relative Abweichung: 0·6%.

Bei den bisher besprochenen Untersuchungen konnte man den Verlauf der Strompotentialkurven in der überwiegenden Anzahl aller Fälle durch eine logarithmische Funktion wiedergeben, und zwar gelang dies fast stets sehr genau für den mittlern Teil der Kurven, während die höchsten und niedrigsten Werte der Messreihen öfters stärker hiervon abwichen. Die Ursache dieser Abweichung liegt häufig zweifellos darin, dass einerseits bei den niedersten Stromwerten die Restströme, anderseits bei den höchsten der beginnende Diffusionseinfluss (Verarmung an Depolarisator an der Elektrode) merklich werden. In andern Fällen, insbesondere in den vorliegenden Versuchen am Hypochlorit, gelingt es nicht, einen stabilen Elektrodenzustand in langer Messreihe zu wahren. Die höchsten und niedersten Werte müssen dann naturgemäss die stärksten Unregelmässigkeiten zeigen. Ich habe mich in solchen Fällen, so auch im obigen Versuche, darauf beschränkt, für die mittlern Werte eine Funktion zu rechnen.

Versuch 3.

Der nachstehende kleine Versuch lässt in besonders deutlicher Art den Einfluss erkennen, welchen die Stärke der vorangehenden Polarisation auf die Änderung des Elektrodenpotentials ausübt. Hat man vorher mit einem höhern Strome polarisiert, so strebt das Potential von seinem anfänglichen Werte allmählich nach der positiven Seite hin, indem die Elektrode die ihr bei dem höhern Stromwerte erteilte Aktivität nicht völlig zu halten vermag; umgekehrt wird das Potential allmählich negativer, sofern man von niedern zu einem höhern Stromwerte gelangt ist, indem sich die Elektrode weiter aktiviert.

Konzentration: $0{\cdot}4.10^{-3}$ Äquiv. im ccm:

Dauer der Vorpolarisation in Minuten	Stärke der Vorpolarisation in Amp..10^{-4}	Stromstärke in Amp..10^{-4}	Potential 1. Ablesung	Zeit zwischen den Ablesungen in Minuten	Potential 2. Ablesung
5	128	64	0·3812	2	0·3770
5	32	64	0·3650	2	0·3692
10	512	64	0·4292	10	0·4150
2	16	64	0·3912	10	0·4002

Versuch 1. **Platin.**

Variabel: Konzentration, Strom. Konstant: Potential — 0·6150 Volt.

Konzentration in Äquiv..10^{-3}	0	0·007	0·014	0·029	0·057	0·115	0·229	0·457
	Reststrom							
Strom in Amp..10^{-4}	0·03	0·70	1·48	2·90	5·85	12·2	24·1	48·2
Strom nach Abzug des Reststromes	—	0·67	1·45	2·87	5·82	—	—	—
Verhältnis: $\frac{I}{C}$ = konstant	—	9·6	10·4	9·9	10·0	10·6	10·5	10·5

Es ergibt sich die Beziehung: $\frac{I}{C} = 10{\cdot}2$.

Versuch 2.

Variabel: Konzentration, Potential. Konstant: Strom 4.10^{-4} Amp.

Konzentration in Äquiv. 10^{-3}	0·057	0·115	0·229	0·457
Potentiale	0·3040	0·3710	0·4350	0·4920
Intervalle		670	640	570

Versuch 3.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}057.10^{-3}$ Äquiv.

Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	1	2	4	8	16	32
←	Potentiale	0·4545	0·3985	0·3330	0·2685	0·2085	0·1520
	Intervalle		560	655	645	600	565
Berechnete Funktion							
Berechnetes Potential		0·4557	0·3944	0·3331	0·2718	0·2105	0·1493
	Δ	+ 12	— 41	— 1	+ 33	+ 20	— 27

Maximale relative Abweichung: 1·3%.

Versuch 4.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}457.10^{-3}$ Äquiv. im ccm.

Fünf Messreihen wurden, mit Strom 128.10^{-4} Amp. beginnend, zwischen diesem und Strom 2.10^{-4} Amp. durchgeführt. Bei der sechsten, mit steigenden Strömen gemessenen Reihe überschritt ich Strom 128 und ging bis Strom 1024. Zwischen Strom 128 und 256 änderte sich hierbei der Zustand der Elektrode plötzlich, indem ein Sprung von 0·18 Volt erfolgte. Die nach dieser plötzlichen Änderung gemessenen Reihen zeigen nun um ca. 0·1 Volt negativere Potentiale, sowie gleichzeitig kleinere Potentialintervalle.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
←	a. Potentiale	0·7170	0·6800	0·6390	0·5900	0·5340	0·4650	0·3930	—	—	—
→	b. „	—	0·6730	0·6260	0·5725	0·5125	0·4430	0·3710	—	—	—
←	c. „	0·7140	0·6760	0·6320	0·5840	0·5235	0·4520	—	—	—	—
→	d. „	—	0·6700	0·6210	0·5650	0·5030	0·4340	0·3610	—	—	—
←	e. „	—	0·6675	0·6280	0·5755	0·5150	0·4620	—	—	—	—
→	f. „	—	0·6675	0·6210	0·5630	0·4985	0·4260	0·3530	0·5330 !)	0·4470	0·0440
	Mittelwerte	—	0·6725	0·6280	0·5750	0·5145	0·4470	0·3695	—	—	—
	Intervalle		—	445	530	605	675	775	—	—	—
	nach der sprungweisen Zustandsänderung:										
←	g. Potentiale	0·7540	0·7280	0·7010	0·6740	0·6440	0·6210	0·5860	0·5440	0·4790	—
→	i. „	—	0·7200	0·6940	0·6560	0·6210	0·5830	0·5370	0·5230	0·3910	+0·0170
←	k. „	0·7360	0·7140	0·6850	0·6550	0·6410	0·5840	0·5410	0·4810	0·3870	—
	Mittelwerte	0·7450	0·7205	0·6930	0·6620	0·6350	0·5960	0·5545	0·5160	0·4190	0·0140
	Intervalle		235	275	310	270	390	415	385	970	4050

Die einzelnen Messreihen zeigen die bei Nickel und Eisen in Nitrobenzollösung beobachtete Periodizität in der Änderung der Potentialwerte, indem die abwärts gemessenen Reihen stets negativere Werte, die aufwärts gemessenen positivere Werte aufweisen als die nächstfolgende Reihe.

Sehr merkwürdig ist die plötzliche Aktivierung der Elektrode infolge Überschreitung einer bestimmten Stromstärke, die einen Sprung der Kurve[1]) veranlasst. Der erworbene aktive Zustand vermindert sich beim Verweilen auf niedern Stromstärken rasch, wie die Daten deutlich erkennen lassen.

In analoger Art wie oben (Seite 701) beschriebene Versuch am Golde wurde mit der Platinelektrode der nachstehende

Versuch 5.

durchgeführt. Er lässt erkennen, dass hier die Aktivierung erst durch sehr erhebliche Ströme stark und dauernd erzeugt wird. Wie in dem

[1]) In der graphischen Darstellung (Fig. 10, VI) durch eine punktierte Linie angedeutet.

letztbeschriebenen Versuche erst mit Erreichung der Stromstärke 256 die Aktivierung plötzlich stark einsetzt, so zeigen sich auch hier erst, nachdem durch Polarisation mit Stromstärken dieser Grösse die Fähigkeit der Elektrode, sich zu aktivieren, erhöht worden ist[1]), die analogen Erscheinungen wie sie der erwähnte Versuch 3 an der Goldelektrode beschreibt. Solange man hingegen mit relativ geringen Stromstärken, bis 128, sei es auch sehr andauernd, polarisiert, ist die Aktivierung so instabil, dass man nicht jene Regelmässigkeiten wie im genannten Versuche 3, sondern unter allen Umständen ein Übergehen der Potentiale zu positivern Werten beobachtet.

Ich beobachtete nachstehende Werte.

Konzentration: $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv. im ccm:

Dauer der Vorpolarisation in Minuten	Stärke der Vorpolarisation in Amp. $.10^{-4}$	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	Potential 1. Ablesung	Zeit zwischen den Ablesungen in Minuten	Potential 2. Ablesung
0	0	0	0·9710	4	0·9740
0	0	128	0·4370	30	0·4020
30	128	64	0·4920	40	0·3980
40	64	128	0·3200	20	0·2840
20	128	256	0·2380	10	0·2580
10	256	128	0·3860	10	0·2850
10	128	64	0·3900	8	0·3390
8	64	128	0·2570	12	0·2810
12	128	64	0·3660	20	0·3280
20	64	32	0·4170	10	0·3900
10	32	64	0·3040	15	0·3240

Die geschilderten Erfahrungen bewogen mich, die Elektrode nunmehr unmittelbar vor jeder Messreihe einige Minuten mit sehr hohen Strömen (3000.10^{-4} Amp.) zu polarisieren und dann sehr rasch die Messung durchzuführen.

Versuch 6.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv. im ccm.

Die Elektrode wurde mit steigenden Strömen polarisiert und beobachtet. Bei Strom 3000.10^{-4} Amp. begann an ihrer ganzen Oberfläche Wasserstoffentwicklung. Das Potential war hierbei + 0·886 Volt.

Der Strom stieg nun spontan an, die Wasserstoffentwicklung wurde immer schwächer und verschwand schliesslich ganz, während das Potential rasch negativer wurde; nach 5 Minuten herrschte Strom 3200 und Potential + 0·372 (!)

Es treten also hier am Platin die gleichen interessanten Erscheinungen auf, die wir am Nickel bei der Reduktion des Nitrobenzols

[1]) Es sei hier an oben erwähnte Beobachtungen bei der Nitrobenzolreduktion an Eisen- und Nickelkathoden erinnert, die lehrten, dass, sobald die Aktivität einmal stark ausgebildet war, die Elektrode für dieselbe prädisponiert ist.

kennen lernten. Die Intensität und Schnelligkeit dieser Vorgänge ist hier grösser.

Nachdem im ganzen 10 Minuten in dieser Weise polarisiert worden war, wurde so rasch als möglich die nachstehende Messung durchgeführt.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	2	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·8360	0·8080	0·7800	0·7480	0·7110	0·6740	0·6330
→	„	—	0·8010	0·7670	0·7310	0·6970	0·6600	0·6210
	Mittelwerte	0·8360	0·8045	0·7735	0·7395	0·7040	0·6670	0·6270
	Intervalle		315	310	340	355	370	400

Versuch 7.

Der Strom wurde nunmehr durch 20 Minuten ausgeschaltet und sodann ohne vorherige neuerliche Polarisation die folgende Messung in Ausführung gebracht.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	2	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·7780	0·7480	0·7160	0·6780	0·6340	0·5750	0·4970
→	„	—	0·7440	0·7040	0·6650	0·6090	0·5630	0·4930
	Mittelwerte	0·7780	0·7460	0·7100	0·6715	0·6215	0·5690	0·4950
	Intervalle		320	360	385	500	525	339

Der Unterschied der beiden Versuche ist deutlich. In Versuch 6 sind die Potentiale bedeutend negativer und die Intervalle kleiner und gleichmässiger als in dem vorliegenden nach Stromunterbrechung durchgeführten Versuche.

Versuch 8

wurde in analoger Weise wie Versuch 6 durchgeführt. Konzentration: $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv. im ccm, wie oben. Bei der Polarisation mit Strom 3000.10^{-4} Amp. machte ich bezüglich der Änderungen des Stroms, Potentials und der Wasserstoffentwicklung wieder die gleichen Beobachtungen, wie sie oben beschrieben worden sind.

Dauer der Vorpolarisation: 10 Minuten.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	2	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·8460	0·8200	0·7980	0·7680	0·7380	0·7040	0·6730
→	„	—	0·8160	0·7840	0·7510	0·7170	0·6830	0·6450
	Mittelwerte	0·8460	0·8180	0·7910	0·7595	0·7275	0·6935	0·6590
	Intervalle		280	270	315	320	340	345
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}1077 \log I.10^4 - 0{\cdot}8087$						
	Berechnetes Potential		0·7914	0·7590	0·7266	0·6924	0·6617	
	Δ		+ 4	— 5	— 9	+ 9	+ 27	
	Max. rel. Abweichung				2%			

Versuch 9.

In gleicher Art wie vorstehend durchgeführt; die Erscheinungen sind wieder die schon berichteten. Dauer der Vorpolarisation mit Strom 3000.10^{-4} Amp. war 10 Minuten. Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv.

Mess-richtung	Stromstärke in Ampère.10^{-4}	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·8010	0·7730	0·7410	0·7080	0·6740
→	„	—	0·7660	0·7320	0·6980	0·6610
←	„	0·7940	0·7620	0·7300	0·6960	—
→	„	—	0·7590	0·7235	0·6990	0·6510
	Mittelwerte	0·7975	0·7650	0·7315	0·7000	0·6620
	Intervalle		325	333	314	380
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}111 \log I.10^4 - 0{\cdot}8008$				
	Berechnetes Potential	0·7985	0·7650	0·7315	0·6981	0·6647
	Δ	+ 10	0	0	— 19	+ 27

Max. rel. Abweichung 2%

Versuch 10.

Wie vorstehend, nach 10 Minuten langer Vorpolarisation mit Strom 3000.10^{-4} Amp. durchgeführt. Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv.

Mess-richtung	Stromstärke in Ampère.10^{-4}	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·7890	0·7640	0·7350	0·7050	0·6730
→	„	—	0·7570	0·7230	0·6900	0·6640
	Mittelwerte	0·7890	0·7605	0·7290	0·6975	0·6685
	Intervalle		285	315	317	290
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}0996 \log I.10^4 - 0{\cdot}7888$				
	Berechnetes Potential	0·7888	0·7589	0·7289	0·6989	0·6690
	Δ	— 2	— 16	— 1	+ 14	+ 5

Max. rel. Abweichung 1·3%

Versuch 11.

Zwei unmittelbar und ohne Stromunterbrechung nach den eben angeführten gemessene Reihen ergaben:

Mess-richtung	Stromstärke in Ampère.10^{-4}	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·7810	0·7500	0·7180	0·6850	0·6500
→	„	—	0·7460	0·7100	0·6710	0·6280
	Mittelwerte	0·7810	0·7480	0·7140	0·6780	0·6390
	Intervalle		330	340	360	390
	Berechnete Funktion	$E = 0{\cdot}1177 \log I.10^4 - 0{\cdot}8897$				
	Berechnetes Potential	0·7834	0·7479	0·7125	0·6771	0·6417
	Δ	+ 24	— 1	— 15	— 9	+ 27

Max. rel. Abweichung 1·9%

Man sieht, dass der Elektrodenzustand sich bereits erheblich verändert hat, wiewohl die Messungen äusserst rasch und in unmittelbarer Folge ausgeführt wurden.

Bemerkenswert ist, dass bei allen vorstehenden, nach intensiver Polarisation ausgeführten Versuchen erhebliche Strompulsationen beobachtet wurden. Die Elektrode befindet sich hier in einem Zustande von eng begrenzter Dauer, den sie zu verlassen strebt.

Eisen.

Versuch 1.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv. im ccm. Am Rande der Elektrode bildete sich in der Hypochloritlösung ein Roststreifen, die übrige Fläche blieb blank. Potential, stromlos — 0·365. Es wurde allmählich negativer. 10 Minuten wurde mit Strom 128.10^{-4} Amp. vorpolarisiert.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·3690	0·3550	0·3370	0·3130	0·2930	0·2490
→	„	—	0·3560	0·3330	0·3060	0·2950	0·2440
Mittelwerte		0·3690	0·3555	0·3350	0·3095	0·2940	0·2465
Intervalle			135	205	245	155	475

Es ist bemerkenswert, dass nach erfolgter Polarisation bei Strom 4.10^{-4} Amp. ein negativeres Potential herrscht als vorher im stromlosen Zustande. Durch Vorpolarisation mit starken Strömen kann man zu noch negativern Werten gelangen.

Eisen ist hier nicht indifferent, worauf auch das stark positive Potential im stromlosen Zustande (an Platin in gleicher Lösung — 0·971 Volt) deutet. Die Polarisierbarkeit der Elektrode ist geringer als an Platin, und die Intervalle sind sehr unregelmässig.

Polarisiert man die Elektrode vor der Messung sehr stark kathodisch (siehe folgenden Versuch), so werden die Intervalle höher und gleichmässiger. Gleichzeitig wird aber die Polarisierbarkeit der Elektrode in anderer Hinsicht vermindert, die Potentialwerte liegen nunmehr um 0·03—0·08 Volt negativer. Der Elektrodenzustand ist dann äusserst instabil.

Versuch 2.

Die Elektrode wurde mit steigenden Strömen polarisiert und beobachtet. Bei Strom 3700.10^{-4} Amp. begann Wasserstoffentwicklung. Das Potential sank von anfänglich + 0·736 bald auf + 0·579 Volt, während die Wasserstoffentwicklung allmählich schwächer wurde und schliesslich verschwand.

Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·4500	0·4180	0·3802	0·3390	0·2990
→	„	—	0·3960	0·3480	0·2990	0·2550
	Mittelwerte	0·4500	0·4079	0·3640	0·3190	0·2770
	Intervalle		430	430	450	420
Berechnete Funktion		$E = 0{\cdot}1444 \log I.10^4 - 0{\cdot}5806$				
Berechnetes Potential		0·4503	0·4068	0·3634	0·3199	0·2764
	Δ	+3	−2	−6	+9	−6

Maximale relative Abweichung: $^1/_2$%.

Versuch 3.

Nunmehr wurde die Elektrode bis zu heftigster Wasserstoffentwicklung mit Strom 4500.10^{-4} Amp. durch 10 Minuten polarisiert. Danach fand ich erheblich positivere Werte als nach der Vorpolarisation an der Grenze der Wasserstoffentwicklung im vorigen Versuche, der Kurvenverlauf ist unregelmässiger, — die Elektrode minder aktiviert.

Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·4030	0·3720	0·3400	0·3150	0·2850	0·2310
→	„	—	0·3620	0·3300	0·3010	0·2780	0·2200
	Mittelwerte	0·4030	0·3675	0·3350	0·3080	0·2875	0·2255
	Intervalle		355	325	270	265	560

Nickel.

Dieses Metall charakterisiert hier die ausserordentlichste Unbeständigkeit des Elektrodenzustandes. Stromstärke und Potential ändern sich je nach der vorangegangenen Polarisation mit grösster Schnelligkeit in der einen oder andern Richtung. In wenigen Minuten kann man das Potential um mehrere Zehntel Volt steigen oder fallen, die Stromstärke sich vervielfachen oder verkleinern sehen.

Ein Versuch, den Zusammenhang von Konzentration und Stromstärke zu ermitteln, ergab nachstehende Daten.

Versuch 1.

In reinen Elektrolyten herrschte stromlos Potential — 0·244 Volt. Der Reststrom sank sehr rasch auf verschwindende Werte.

Variabel: Konzentration, Strom. Konstant: Potential — 0·015 Volt.

Konzentration in Äquiv..10^{-3}	0·012	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4
Stromstärke in Amp..10^{-4}	0·75	1·75	3·25	5·65	17·0	40·0
Verhältnis: $\frac{I}{C}$ = konstant	60·0	70·0	65·0	56·5	85·0	100

Versuch 2.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}4.10^{-3}$ Äquiv. im ccm.

Nach Durchführung des eben beschriebenen Versuches wurde Strom 64.10^{-4} Amp. eingestellt, der ein Potential von $+0{\cdot}015$ Volt erforderte, das innerhalb fünf Minuten auf $+0{\cdot}02$ Volt anstieg.

Danach wurde der Strom durch 10 Minuten unterbrochen und nach dieser Pause wieder Strom 64 eingestellt. Derselbe ergab jetzt ein Potential von mehr als $+0{\cdot}5$ Volt (!), das äusserst rasch herunterlief, nach 4 Minuten ca. $+0{\cdot}323$ nach weitern 7 Minuten $+0{\cdot}105$ Volt betrug. Der Strom sucht dabei in intensivster Weise zu steigen und wurde immer wieder zurückreguliert. Ich steigerte ihn sodaun und fand bei Strom 1000 Wasserstoffentwicklung, die aber sehr rasch verschwindet, während der Strom dauernd spontan steigt. Vier Minuten wurde mit obiger Stromstärke polarisiert. Danach erforderte Strom 64 nur mehr ein Potential von $-0{\cdot}149$. Ein Versuch, sodann eine Strompotentialkurve zu ermitteln, ergab nachstehendes Bild.

Messrichtung	Stromstärke in Ampère. 10^{-4}	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·3060	0·2500	0·1760	0·1350	0·0950
	Intervalle	560	740	410	400	
→	Potentiale	0·3060	0·2190	0·1620	0·1400	0·1140
	Intervalle	870	570	220	260	

Versuch 3.

Variabel: Strom, Potential. Konstant: Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Äquiv. im ccm.

Die Elektrode zeigte in der Hypochloritlösung stromlos ein Potential von $-0{\cdot}563$ Volt, also ebenfalls einen positivern Wert als die Platinelektrode. Sie blieb aber durchaus blank.

Strom 128.10^{-4} Amp. erforderte anfangs Potential $+0{\cdot}295$ Volt, nach 15 Minuten nur noch $+0{\cdot}195$ Volt. Ich polarisierte mit steigenden Strömen und fand Beginn der Wasserstoffentwicklung bei Strom 2500.10^{-4} Amp. Der Strom steigt wieder spontan äusserst rasch bis 3000 an, während die Wasserstoffentwicklung verschwindet. Nachdem bei diesen hohen Stromstärken im ganzen sieben Minuten verweilt worden war, erforderte Strom 128 nur ein Potential von $-0{\cdot}291$ Volt, das sich rasch änderte. Möglichst rasch wurde hierauf eine Strompotentialkurve zu bestimmen versucht.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $.10^{-4}$	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·4280	0·4070	0·3730	0·3360	0·3030	0·2610
	Intervalle	210	340	370	330	420	
→	Potentiale	0·4280	0·3760	0·3430	0·3190	0·2990	0·1690
	Intervalle	520	230	240	200	1300 (!)	

Versuch 4.

Ein auffallendes Verhalten, dessen Ursache nicht aufgeklärt ist, zeigte die Elektrode, als ich sie unmittelbar nach Beendigung des eben beschriebenen Ver-

suchs wieder bis zur Wasserstoffentwicklung polarisierte. Diese trat wie oben bei Strom 2500 ein, Potential war + 0·735. Der Strom steigt spontan, aber nicht so rasch wie beim vorigen Versuche, nach 4 Minuten steht er bei 2550, das Potential ist hierbei auf + 0·635 zurückgegangen. Die Wasserstoffentwicklung erfolgt stossweise, hört auf, tritt dann plötzlich wieder an bestimmten Randstellen der Elektrode in Form einer Wolke auf, um wieder zu verschwinden u. s. f.

Beim Versuche, nunmehr Strom 128 einzustellen, ist dieser kaum zu halten, indem er sehr schnell sinkt, während das Potential mit grösster Geschwindigkeit von ca. — 0·2 bis über 0 hinauf eilt. Ich versuchte, auf Strom 64 zu gehen, und fand ein Potentialintervall gegen Strom 128 von nicht weniger als 0·3 Volt (!) (das Potential war hier ca. — 0·3 Volt).

Versuch 5.

Die Elektrode wurde nun nochmals, und zwar bis zu dem Punkte polarisiert, dass völlig gleichmässige Wasserstoffentwicklung über der ganzen Fläche stattfand. Der Strom betrug hierbei $2650 . 10^{-4}$ Amp. Die Erscheinungen des vorigen Versuchs — die stossweisen Veränderungen blieben jetzt aus. Nach 7 Minuten dauernder Polarisation wurde äusserst rasch nachstehende Messung durchgeführt.

Messrichtung	Stromstärke in Amp. $. 10^{-4}$	4	8	16	32	64	128
←	Potentiale	0·4290	0·3930	0·3610	0·3270	0·3030	0·2750
→	„	—	0·3790	0·3470	0·3170	0·2860	—
	Mittelwerte	0·4290	0·3860	0·3540	0·3220	0·2945	—
	Intervalle		430	320	320	275	—
Berechnete Funktion		$E = 0{\cdot}1021 \log I . 10^4 - 0{\cdot}4775$					
	Berechnetes Potential		0·3853	0·3546	0·3289	0·2932	—
	Δ		— 7	+ 6	+ 19	— 13	
	Max. rel. Abweichung			2%			

Eine vergleichende Zusammenstellung der bei einem bestimmten mittlern Strome ($32 . 10^{-4}$ Amp.) beobachteten Potentiale, sowie eine solche der empirischen Funktionen und ihrer theoretischen Umformung gibt nachstehende Tabelle auf Seite 710.

Man erkennt, welchen ausserordentlichen Einfluss die Vergangenheit der Elektrode übt. Durch diesen wird hier das Depolarisationsvermögen der Elektrode in noch stärkerm Masse beeinflusst als durch die Natur des Elektrodenmetalls.

Der Vergleich der gefundenen Funktionen zeigt wieder wie früher, dass starke Vorpolarisation die Konstante vor dem Logarithmus erniedrigt und gleichzeitig die Konstante K_a vergrössert, letzteres in sehr hohem Masse. So ist die erstere Konstante in dem dritten Versuche an Platin nach Polarisation mit Strom $3000 . 10^{-4}$ Amp. weniger als halbfach, die Konstante K_a 280000fach so hoch als in dem Versuche, der ohne vorherige Polarisation ausgeführt ist.

Metall und Vorbehandlung	Konzentration in Äquiv. $.10^{-3}$ im ccm	Potential bei Strom: 32.10^{-4} Amp. (negativ)	Empirische Funktion $E = k \log I.10^4 \pm K$	Umgeformte Funktion $E = k \log \frac{I}{K_a . C}$
Platin nach Polarisation mit Strom 3600	0·8	0·7315	$E = 0{\cdot}1111 \log I.10^4 - 0{\cdot}8008$	$E = 0{\cdot}1111 \log \frac{I}{1540.10^4 C}$
„	„	0·7275	$E = 0{\cdot}1077 \log I.10^4 - 0{\cdot}8087$	$E = 0{\cdot}1077 \log \frac{I}{2230.10^4 C}$
„	„	0·7290	$E = 0{\cdot}0996 \log I.10^4 - 0{\cdot}7888$	$E = 0{\cdot}0996 \log \frac{I}{8310.10^4 C}$
Platin, unmittelbar nach dem vorigen Versuche, ohne neuerliche hohe Polarisation	„	0·7140	$E = 0{\cdot}1177 \log I.10^4 - 0{\cdot}8897$	$E = 0{\cdot}1177 \log \frac{I}{453.10^4 C}$
Platin, nach 20 Minuten langer Stromunterbrechung	„	0·6215	—	—
Platin, ohne jede vorherige Polarisation	0·057	—	$E = 0{\cdot}2036 \log I.10^4 - 0{\cdot}4548$	$E = 0{\cdot}2036 \log \frac{I}{0{\cdot}0301.10^4 C}$
Elektrolyt. Gold, schwache Vorpolarisation	0·457	—	$E = 0{\cdot}1493 \log I.10^4 - 0{\cdot}8030$	$E = 0{\cdot}1493 \log \frac{I}{5{\cdot}22.10^4 C}$
Eisen, nach Polarisation mit Strom 3700	0·8	0·3640	$E = 0{\cdot}1444 \log I.10^4 - 0{\cdot}5806$	$E = 0{\cdot}1444 \log \frac{I}{0{\cdot}131.10^4 C}$
Eisen, nach schwacher Vorpolarisation (mit Strom 128)	„	0·3095	—	—
Nickel, nach Polarisation mit Strom 2600	„	0·3220	$E = 0{\cdot}1021 \log I.10^4 - 0{\cdot}4775$	$E = 0{\cdot}1021 \log \frac{I}{0{\cdot}594.10^4 C}$

Wie rasch sich anderseits der aktive Zustand hier verliert, zeigt der unmittelbar nach dem erstgenannten ausgeführte Versuch, der bereits eine Erhöhung der erstern Konstante um nahe 20% und eine Verminderung der zweiten auf fast den zwanzigsten Teil aufweist.

V. Chinhydron.

Die Reduktion, bezw. Oxydation des Chinhydrons ist eine umkehrbare Reaktion, ihr entspricht ein experimentell fassbarer endlicher Gleichgewichtszustand und ein scharf definiertes Gleichgewichtspotential.

Das Chinhydron verhält sich wie eine Mischung von Chinon + Hydrochinon, die bei der Reduktion, bezw. Oxydation glatt ineinander übergehen, wie ich durch besondere Versuche zeigen konnte, über die an anderm Orte berichtet wird.

Die Polarisation der Chinhydronelektrode zeigt ein von den bisher behandelten Prozessen völlig verschiedenes Bild. Das Potential verschiebt

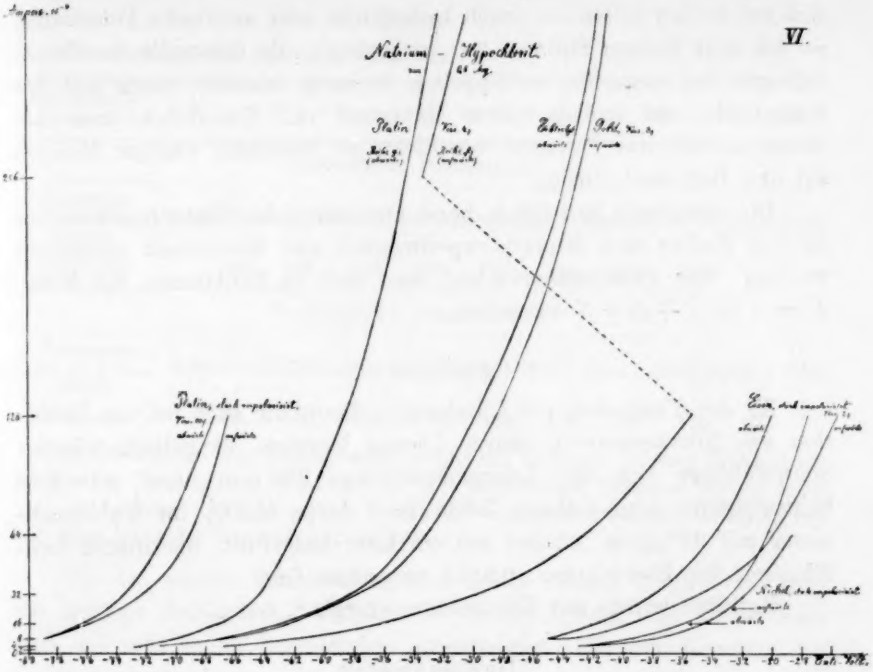

VI.
Natrium - Hypochlorit.
Platin
Elektrolyt. Gold
Platin, stark empolarisirt.
Eisen, stark empolarisirt
Nickel, stark empolarisirt
Cent. Volt.

Fig. 10.

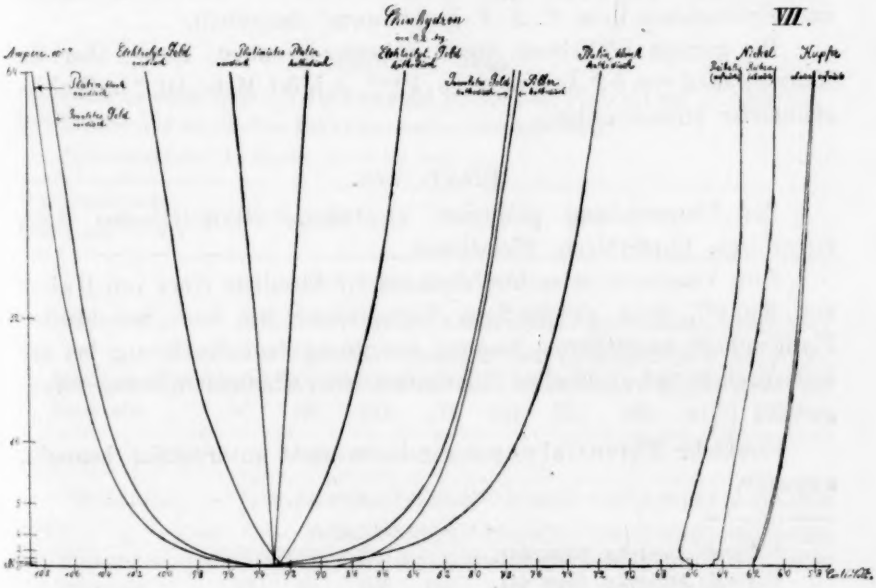

VII.
Chinhydron
Elektrolyt. Gold
Platinirtes Platin
Elektrolyt. Gold
Platin, stark
Nickel
Kupfer
Platin, stark
Gemalztes Gold
Gemalztes Gold
Silber
Platin, stark
Cent. Volt.

Fig. 11.

sich auf beiden Seiten — durch kathodische oder anodische Polarisation — bei sehr kleinen Strömen nur geringfügig, die Intervalle der Potentialwerte bei weiterhin verdoppelten Strömen wachsen rasch mit der Stromstärke und streben einem Maximum zu. Unterbricht man den Strom, so fällt das Potential der Elektrode innerhalb weniger Minuten auf den Ruhewert zurück.

Die elektrische Reduktion, bezw. Oxydation des Chinonhydrochinons ist von Haber und Russ[1]) experimentell und theoretisch untersucht worden. Der Polarisationsverlauf lässt sich in Funktionen der Form: $E = k \log (I + k) + K$ darstellen.

Elektrolyt.

Zu den Versuchen mit Chinhydron diente die auch bei der Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lösung benutzte alkoholisch-wässrige Schwefelsäure von der Zusammensetzung: 200 ccm einer wässrigen Schwefelsäure vom Gehalte $3{\cdot}936 . 10^{-3}$ Amp. H_2SO_4 im Kubikcentimeter mit 95%igem Alkohol auf ein Liter aufgefüllt. Spezifische Leitfähigheit des Elektrolyten: 0·0162 reziproken Ohm.

Entlüftet wurde mit Kohlensäure (vergl. S. 662).

Depolarisator.

Das verwendete Chinhydronpräparat war aus käuflichem Chinon und Hydrochinon (von C. A. F. Kahlbaum) dargestellt.

Die geringe Löslichkeit dieser Substanz gestattete nicht, über die Konzentration von 0·2 Äquivalenten $. 10^{-3}$, d. i. 0·1 Mole $. 10^{-3}$ im Kubikcentimeter hinauszugehen.

Elektroden.

Zur Untersuchung gelangten: Goldblech, elektrolytisches Gold, Silberblech, Kupferblech, Nickelblech.

Zum Vergleiche seien hier zunächst die Resultate einer von Haber und Russ[2]), unter gleichartigen Verhältnissen wie hier, mit blanker Platinkathode ausgeführten Messung der Strompotentialbeziehung bei der kathodischen und anodischen Polarisation einer Chinhydronlösung vorangestellt.

Sämtliche Potentialwerte sind, wo nicht ausdrücklich bemerkt, negativ.

---

[1]) Vergl. Anmerkg. Seite 641.
[2]) Vergl. Anmerkg. Seite 641.

Platin.

Konzentration: 0·2 Äquiv..10^{-3} im ccm.

Stromstärke in Amp..10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
Kathodische Polarisation.										
Potentiale (Mittel aus 4 Messreihen)	0·9295	0·9109	0·8980	0·8782	0·8544	0·8277	0·8008	0·7733	0·7451	0·7162
Intervalle		186	129	198	238	267	269	275	282	289
Anodische Polarisation.										
Potentiale (Mittel aus 4 Messreihen)	0·9300	0·9455	0·9558	0·9704	0·9882	1·0067	1·0251	1·0440	1·0635	1·0858
Intervalle		155	103	146	178	185	184	189	195	223

In Abwesenheit des Depolarisators zeigte die Elektrode in dem Elektrolyten stromlos ein Potential von — 0·710 Volt. Ein kathodischer Reststrom kommt daher nicht in Betracht. Anderseits hebt bereits der minimale anodische Reststrom von 0·03 Amp. 10^{-4} das Potential auf 1·115 Volt.

Bei den andern Edelmetallen fand ich in diesem Elektrolyten ähnlich geringe Restströme. Dadurch ist es ermöglicht, das Messbereich auch auf sehr kleine Stromstärken auszudehnen. Die gute Konstanz des Elektrodenzustandes an den Edelmetallen gestattete, die Messungen in dem ausgedehnterm Messbereiche mit grosser Genauigkeit vorzunehmen.

Gewalztes Gold.

Ohne Depolisator zeigte die Elektrode stromlos ein Potential von — 0·886 Volt, kathodischer wie anodischer Reststrom waren verschwindend.

Konzentration: 0·2 Äquiv..10^{-3} im ccm.

Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
Kathodische Polarisation.											
←	Potentiale	—	0·9243	0·9158	0·9030	0·8856	0·8644	0·8437	0·8210	0·7994	0·7761
→	„	—	—	0·9158	0·9020	0·8831	0·8614	0·8387	0·8155	0·7935	0·7682
	Mittelwerte	0·9326	0·9243	0·9158	0·9025	0·8843	0·8629	0·8412	0·8182	0·7965	0·7722
	Intervalle		83	85	133	182	214	217	230	217	243
Anodische Polarisation.											
←	Potentiale	—	0·9416	0·9505	0·9628	0·9787	0·9970	1·0137	1·0319	1·0515	1·0714
→	„	—	—	0·9505	0·9638	0·9792	0·9970	1·0167	1·0364	1·0560	1·0784
	Mittelwerte	0·9326	0·9416	0·9505	0·9633	0·9790	0·9970	1·0152	1·0341	1·0537	1·0749
	Intervalle		90	89	128	157	180	182	189	196	212

Elektrolytisches Gold.

Ohne Depolarisator, stromlos herrschte ein Potential von — 0·905, kathodischer Reststrom bei Potential: — 0·84 war 0·02 Ampère. 10^{-4}, anodischer Reststrom bei Potential — 1·02 war 0·05 Ampère. 10^{-4}.

Konzentration: 0·2 Äquiv.. 10^{-3} im ccm.

Messrichtung	Stromstärke in Amp.. 10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
					Kathodische Polarisation.						
←	Potentiale	—	0·9267	0·9267	0·9257	0·9218	0·9168	0·9070	0·8903	0·8696	0·8462
→	„	—	—	0·9267	0·9247	0·9208	0·9148	0·9031	0·8863	0·8647	0·8402
	Mittelwerte	0·9267	0·9267	0·9267	0·9252	0·9213	0·9158	0·9050	0·8883	0·8672	0·8432
	Intervalle		0	0	15	39	55	108	167	211	240
					Anodische Polarisation.						
←	Potentiale	—	0·9277	0·9277	0·9298	0·9327	0·9391	0·9489	0·9651	0·9859	1·0092
→	„	—	—	0·9277	0·9298	0·9332	0·9401	0·9514	0·9691	0·9888	1·0142
	Mittelwerte	0·9277	0·9277	0·9277	0·9298	0·9330	0·9396	0·9502	0·9671	0·9874	1·0117
	Intervalle		0	0	21	32	66	106	169	203	243

Ein Vergleich der vorstehenden Messergebnisse mit den früher angeführten Werten an blanker Platinelektrode lässt auf eine höhere Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion am Golde schliessen.

Der kleinste Strom verschiebt das Gleichgewichtspotential am Platin kathodisch mehr als doppelt so stark als am gewalzten Golde und mit der höchsten kathodischen Stromstärke erreichen wir an letzterm einen um 0·056 Volt negativern Wert als am Platin.

Gleichzeitig ist analog die anodische Polarisierbarkeit der Elektrode vermindert.

Eine noch weit grössere Beschleunigung ebensowohl der kathodischen wie anodischen Depolarisation bewirkt das Elektrolytgold[1]). Bis Strom 0·5 ist hier die Elektrode kathodisch wie anodisch völlig unpolarisierbar. Die vergoldete Elektrode war blank poliert, so dass eine Vergrösserung der Oberfläche von der Art wie an platiniertem Platin hier nicht in Frage kommt.

Die Tatsache, dass ebensowohl die anodische wie kathodische Polarisierbarkeit am Golde im gleichen Sinne verändert wird, ist wichtig. Man wird hieraus schliessen dürfen, dass es sich hier um einen typisch katalytisch beschleunigenden Einfluss handelt, der das Gleichgewicht

[1]) Erich Müller fand bei Reduktionsreaktionen an vergoldetem Platindraht eine geringere „Überspannung" als an glattem Golddraht, d. h. bei geringerm Potentiale „merklichen" Stromdurchgang. Zeitschr. f. anorgan. Chemie **26**, 1 (1900).

nicht verschiebt, wie dies denn auch die Übereinstimmung der Gleichgewichtspotentiale in allen diesen Fällen zeigt.

Platiniertes Platin.

Konzentration: 0·2 Äquiv..10^{-3} im ccm.

Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
					Kathodische Polarisation.						
←	Potentiale	—	0·9307	0·9307	0·9307	0·9297	0·9287	0·9278	0·9238	0·9181	0·9050
→	„	—	—	0·9307	0·9307	0·9302	0·9292	0·9278	0·9248	0·9181	0·9075
Mittelwerte		0·9307	0·9307	0·9307	0·9307	0·9300	0·9290	0·9278	0·9243	0·9181	0·9062
Intervalle			0	0	0	7	10	12	35	62	119
					Anodische Polarisation.						
←	Potentiale	—	0·9307	0·9307	0·9307	0·9312	0·9317	0·9336	0·9365	0·9428	0·9584
→	„	—	0·9307	0·9307	0·9307	0·9312	0·9317	0·9336	0·9355	0·9413	0·9550
Mittelwerte		0·9307	0·9307	0·9307	0·9307	0·9312	0·9317	0·9336	0·9360	0·9420	0·9567
Intervalle			0	0	0	5	5	19	24	60	147

Ohne Depolarisator hatte das platinierte Platin in dem Elektrolyten ein Potential von — 0·837 und bei dem minimalen Reststrome von 0·01.10^{-4} Amp. ein solches von bereits — 0·593 Volt aufgewiesen. Der anodische Reststrom hingegen war höher. Er betrug bei — 1·02 Volt 0·17.10^{-4} Amp.

Die Polarisation der platinierten Elektrode in Gegenwart von Chinhydron zeigt ein ähnliches, nur viel extremeres Verhalten wie diejenige des Elektrolytgoldes. Bei niedern Stromstärken ist die Elektrode ganz unpolarisierbar, dann aber steigen die Intervalle rasch an.

Bemerkenswert ist, dass sowohl die platinierte als die vergoldete Elektrode sich auch durch die Schnelligkeit auszeichneten, mit der sich, selbst nach Polarisation mit hohen Stromstärken unmittelbar das Gleichgewichtspotential wieder einstellte. An der blanken Platinelektrode dauerte dies stets längere Zeit (mehrere Minuten).

Vergleicht man die Verhältnisse bei einer umkehrbaren Reaktion, wie sie hier vorliegt mit den Beobachtungen an irreversiblen Vorgängen, so erkennt man, dass die Änderung der Polarisierbarkeit, wie sie z. B. das Gold bewirkt, hier in anderer Art den Kurvenlauf ändert als dort. Der innere Zusammenhang in beiden Gruppen von Vorgängen wird klar, wenn man erwägt, dass in letzterm Falle das Gleichwichtspotential unbegrenzt weit von dem Potentiale der polarisierten Elektrode entfernt zu denken ist.

Experiment wie Theorie lassen darauf schliessen, dass die Potentialintervalle bei der reversiblen Reaktion mit steigenden Strömen einem

Grenzwerte zustreben. Rückt nun das Gleichgewichtspotential in unbegrenzte Entfernung, d. h. ist die Reaktion irreversibel, so muss natürlich der Grenzwert der Potentialintervalle schon bei den kleinsten Strömen erreicht sein, und es können durch beschleunigende oder hemmende Einflüsse dann, wie wir gesehen haben, parallele Kurvenverschiebungen einerseits, Änderungen des sonst konstanten Potentialintervalls, d. h. Richtungsänderungen des Kurvenverlaufs anderseits eintreten. Bei reversiblen Reaktionen hingegen, wo alle Kurven durch das Gleichgewichtspotential gehen, kann sich einesteils die Distanz von diesem ändern, andernteils der Grenzwert, dem das Potentialintervall mit steigenden Strömen zustrebt.

Die eben gegebene Auffassung findet eine Stütze in von Haber und Russ[1]) gesammelten Erfahrungen über die Depolarisation von Platinelektroden durch Chinon-Hydrochinon. Es gelang dort, die Strompotentialkurven durch Gleichungen von der Form $E = k \log (I + \varkappa) \pm K$ auszudrücken, deren theoretische Deutung im allgemeinen Teile (S. 655) berührt worden ist.

Man erkennt, dass die Potentialintervalle, die einer solchen Funktion entsprechen, mit steigender Stromstärke einem Grenzwerte zustreben:

$$E - E' = k \log \left(\frac{I + \varkappa}{I' + \varkappa} \right),$$

$$\lim (E - E')_{I = \infty} = k.$$

Vergleicht man die Versuche an gewalztem und elektrolytischem Golde, so erkennt man, dass die bei den höchsten Stromstärken in beiden Fällen erreichten Potentialintervalle gleich und auch nur mässig von denen am blanken Platin unterschieden sind, während die Entfernung vom Gleichgewichtspotentiale eine äusserst verschiedene ist. Das wäre dahin zu deuten, dass es sich hier hauptsächlich um eine analoge Änderung handelt, wie sie in der parallelen Kurvenschiebung beispielsweise bei der sauren Nitrobenzolreduktion ebenfalls am Golde beobachtet wurde, eine Änderung, die sich theoretisch hauptsächlich auf die — katalytische — Vergrösserung der Geschwindigkeitskonstante zurückführen liess.

Wir gelangen so zu demselben Schluss, der oben aus der gleichartigen Änderung der anodischen und kathodischen Polarisierbarkeit der Elektrode gezogen wurde.

---

[1]) Vergl. Anmerkg. S. 641.

Angreifbare Elektroden.

Die Metalle Silber, Kupfer und Nickel verhalten sich in der schwefelsauren Chinhydronlösung nicht indifferent, sondern bilden Ionen.

Die Silberelektrode bedeckt sich, wenn man sie längere Zeit in der Chinhydronlösung stehen lässt, mit einem leichten Anfluge, offenbar von Silbersulfat. In der Lösung fanden sich indes keine analytisch fassbaren Silbermengen.

Während das Gleichgewichtspotential der Chinhydronlösung an den indifferenten Elektroden — 0·930 Volt betrug, zeigt die Silberelektrode in der Chinhydronlösung den Wert — 0·890 Volt. Die Elektrode polarisiert sich kathodisch sehr erheblich. Die geringe Konzentration an Silberionen, die sich bildete, hat offenbar keinen oder unerheblichen Anteil an der Depolarisation.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Kupferelektrode. An ihr ist das Potential im stromlosen Zustande bis auf — 0·621 Volt herabgesetzt. Sie ist nur mehr sehr wenig polarisierbar. Ob diese geringe Polarisierbarkeit durch Fällung gelöster Kupferionen zu erklären ist oder auf einer Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit, sei es durch Vermittlung des Kupfers, sei es durch einen katalytischen Einfluss desselben beruht ist, eine Frage, die eine Untersuchung für sich erfordert, der ich experimentell nicht näher getreten bin.

Am merkwürdigsten verhält sich auch hier das Nickel als Kathode. Es wird, wie zu erwarten, hier erheblich angegriffen. Seine Polarisierbarkeit ist gering, immerhin etwas grösser als die des Kupfers. Bemerkenswert sind eigenartige, spontane, periodisch auftretende Änderungen des Elektrodenzustandes. Polarisiert man die Elektrode kathodisch, so wird sie, die zunächst natürlich ein positiveres Potential zeigt als vorher im stromlosen Zustande, allmählich immer negativer, wie wir dies auch in andern Depolarisatoren beobachteten. Plötzlich nimmt nun dieser Vorgang ein äusserst rasches Tempo an, die Stromstärke steigt spontan sehr rasch an, während das Potential negativer wird. Nach einigem Verweilen auf einem gewissen Maximum kehrt sich mit einmal das Spiel um, der Strom fällt, das Potential wird positiver bis zu einem gewissen Punkte, doch ist dieser Rückschlag verhältnismässig eng begrenzt. Vergrössert man jetzt die Stromstärke, so wiederholt sich das merkwürdige Spiel.

Versuch 1. **Silber.**

Ohne Depolarisator zeigte die Elektrode stromlos ein Potential von — 0·631 Volt. Der minimale Reststrom von $0{\cdot}04.10^{-4}$ Ampère verschiebt dasselbe auf — 0·530 Volt.

Konzentration: 0·2 Äquiv..10^{-3} im ccm. Kathodische Polarisation.

Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
←	Potentiale	—	0·8852	0·8802	0·8713	0·8604	0·8466	0·8288	0·8101	0·7880	0·7640
→	„	—	—	0·8802	0·8733	0·8614	0·8485	0·8328	0·8166	0·7984	0·7700
←	„	—	0·8862	0·8812	0·8743	0·8624	0·8475	0·8308	0·8136	0·7934	—
→	„	—	—	0·8822	0·8753	0·8629	0·8485	0·8338	0·8176	0·7984	0·7710
Mittelwerte		0·8900	0·8857	0·8810	0·8735	0·8618	0·8478	0·8315	0·8145	0·7945	0·7683
Intervalle			43	47	75	117	140	163	170	200	262

Versuch 2.

Die Elektrode wurde unter Strom eingesetzt, um Lösung von Silber zu verhindern, und erst nach Versuchsbeendigung das stromlose Potential geprüft.

Konzentration: 0·2 Äquiv..10^{-3} im ccm. Kathodische Polarisation.

Stromstärke in Ampère.10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
Potentiale (Mittel aus 4 Messreihen)	0·8970	0·8970	0·8944	0·8898	0·8816	0·8694	0·8558	0·8391	0·8210	0·7992
Intervalle		0	26	46	82	122	136	167	181	218

Kupfer.

Ohne Depolarisator war das Potential der Elektrode stromlos — 0·50 Volt. Das Potential — 0·40 Volt erforderte den Reststrom 0·5.10^{-4} Amp.

Konzentration 0·2 Äquiv..10^{-3} im ccm. Kathodische Polarisation.

Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
←	Potentiale	—	0·6207	0·6201	0·6196	0·6178	0·6150	0·6086	0·5999	0·5902	0·5788
→	„	—	0·6205	0·6199	0·6188	0·6168	0·6124	0·6072	0·5989	0·5888	0·5778
Mittelwerte		0·6213	0·6206	0·6200	0·6192	0·6173	0·6137	0·6079	0·5994	0·5895	0·5783
Intervalle			7	6	8	19	36	58	85	99	112

Sämtliche Ströme zeigten ein stossweises Pulsieren. Nach Versuchsbeendigung steigerte ich den Strom bis auf 1200 Amp..10^{-4}. Dieser Strom stieg spontan rasch weiter an, im Verlaufe von 3 Minuten bis 1300 Amp..10^{-4}.

Nickel.

Ohne Depolarisator findet man das Potential der Nickelelektrode bei etwa — 0·196 Volt. Ein Strom von 1·0.10^{-4} Amp. hebt es auf — 0·146 Volt. In einer Chinhydronlösung von 0·2 Äquiv..10^{-3} im ccm herrschte stromlos Potential — 0·648; es wurde langsam positiver.

Konzentration: 0·2 Äquiv. 10^{-3} im ccm. Kathodische Polarisation.

Messrichtung	Stromstärke in Amp..10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
α. ←	Potentiale	0·6515	0·6457	0·6457	0·6437	0·6422	0·6407	0·6370	0·6300	0·6150	0·6035
	Intervalle	rasch negativer werdend		0	20	15	15	37	70	150	115
β. →	Potentiale	0·6545	0·6605	0·6635	0·6665	0·6675	0·6655	0·6606	0·6497	0·6322	0·6253
	Intervalle			— 30	— 30	— 10	+ 20	49	109	175	69

In der mit steigenden Strömen gemessenen Kurve β, überwiegt jener Einfluss, der die Stromstärke zu steigern, das Potential negativer zu machen sucht so, dass der unterste Teil dieser kathodischen Kurve wie eine anodische Kurve gebogen erscheint.

Nachstehende Tabelle ergibt eine Zusammenstellung der Potentialwerte, die bei einer mittlern Stromstärke (8.10^{-4} Amp.) an den verschiedenen Metallen in der Chinhydronlösung beobachtet wurden.

Metall	Konzentration in Äquiv. $.10^{-3}$ im ccm	Potential bei Strom 8.10^{-4} Amp.
Kathodische Polarisation.		
Platiniertes Platin	0·2	0·9278
Elektrolytisches Gold	„	0·9050
Gewalztes Gold	„	0·8412
(Silber	„	0·8315)
Blankes Platin	„	0·8008
(Nickel	„	0·6420)
(Kupfer	„	0·6079)
Anodische Polarisation.		
Platiniertes Platin	0·2	0·9336
Elektrolytisches Gold	„	0·9502
Gewalztes Gold	„	1·0152
Blankes Platin	„	1·0251

Man erkennt aus der Tabelle die besprochenen grossen Unterschiede in der Depolarisationswirkung des Chinhydrons an verschiedenem Elektrodenmateriale. Bei kathodischer wie anodischer Polarisation ordnen sich die Metalle in dieser Hinsicht in der gleichen Reihenfolge.

Die Metalle Silber, Kupfer und Nickel, die nicht indifferent sind, können natürlich nicht im gleichen Sinne in den Vergleich bezogen werden.

Die hauptsächlichsten

Ergebnisse

der vorliegenden Arbeit waren die folgenden:

1. An verschiedenen Metallelektroden, hauptsächlich Gold, Platin, Silber, Eisen, Nickel, wurde die Depolarisation durch Nitrobenzol, *p*-Nitrophenol, Hypochlorit und Chinhydron gemessen. Sie war im allgemeinen am stärksten am Golde, am schwächsten am Nickel, dem unedelsten der untersuchten Metalle. Der Einfluss des Elektrodenmaterials auf den Reduktionsvorgang trat bei den einzelnen Depolarisatoren verschieden stark in Erscheinung.

2. Ein eigenartiger Einfluss der Vergangenheit der Elektroden auf ihre Polarisierbarkeit wurde aufgefunden. Durch anhaltende kathodische Polarisation der Elektrode kann diese „aktiver" gemacht, d. h. ihre Polarisierbarkeit vermindert werden. Diese Aktivität ist instabiler Natur.

schwindet allmählich bei starker Minderung des Stromes, oft plötzlich bei Unterbrechung desselben.

3. Die Strompotentialkurven (resp. Konzentrationspotentialkurven) verlaufen sehr regelmässig und einer einfachen logarithmischen Funktion folgend hauptsächlich an solchen Elektroden, an denen die Depolarisationsfähigkeit relativ hoch ist. Im Gegensatze hierzu ist an andern Elektroden gleichzeitig die Depolarisation eine geringere und der Kurvenverlauf ein unregelmässigerer. Letztere Elektroden sind einer Aktivierung durch vorherige Polarisation in hohem Masse zugänglich. Diese strebt ihre Depolarisationsfähigkeit, wie ihren Kurvenverlauf denen der erstern Elektroden zu nähern.

4. Die hemmenden und beschleunigenden Einflüsse des Elektrodenmaterials (und der Vergangenheit der Elektroden) lassen sich auf zwei unterschiedene Wirkungen zurückführen, denn sie können den Kurvenverlauf in zweierlei Weise ändern: durch parallele Verschiebung und durch Krümmungsänderung der Kurve. Mathematisch waren diese als Änderungen zweier Konstanten von Funktionen fassbar, die sich aus den Kurven rechnen liessen. Theoretisch wurden sie als Änderung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und Änderung eines besondern Arbeitsaufwandes anderer Art unterschieden.

5. Die genannten beiden Einflüsse des Elektrodenmaterials treten teils gleichzeitig im gleichen Sinne auf (z. B. Gold in saurer Nitrobenzollösung), teils können sie auch gleichzeitig im entgegengesetzten Sinne wirksam werden (z. B. Eisen in alkalischer Nitrobenzollösung); es kann der eine oder andere Einfluss bedeutend überwiegen.

Gold, besonders Elektrolytgold, vermindert als Elektrodenmaterial im Vergleiche zu Platin bei der elektrischen Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lösung und bei der umkehrbaren Reduktion, resp. Oxydation des Chinhydrons die Polarisierbarkeit in hohem Masse. Diese Wirkung besitzt vorwiegend den Charakter einer katalytischen Beschleunigung. Im letztern Falle kennzeichnet diesen die gleichartige Änderung der kathodischen und anodischen Polarisierbarkeit bei unverändertem Gleichgewichtspotential.

Karlsruhe,
Chemisch-technisches Institut der technischen Hochschule,
Herbst 1902.

Über Molekularverbindungen von Jod.

Von

D. Strömholm.

Ich habe neulich in einem Aufsatze: „Quecksilberchlorid und Wasser“[1]), eine unter gewissen Bedingungen brauchbare Methode beschrieben, um zu entscheiden, ob Stoffe in einem homogenen System miteinander Additionsprodukte bilden. Die Bedingung ist, dass der eine Stoff A ($HgCl_2$) aus verschiedenen festen Phasen zu verschiedenen Konzentrationen (über a die höhere, über a' die niedere) in das Lösungsmittel übergeht; man vermischt dann das Lösungsmittel mit einer kleinen Quantität des zweiten Stoffes B und bestimmt so die neuen Sättigungskonzentrationen. Wenn Änderungen des Molekulargewichts als ausgeschlossen angesehen werden können, und wenn die eventuellen Löslichkeitsänderungen nur auf rein physikalischer Änderung des Mediums beruhen, so müssen die Konzentrationen über a und a' sich proportional ändern. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn neue Molekelgattungen entstehen, wenn z. B. A und B miteinander Additionsprodukte bilden, so dass Gleichungen vom Typus $\frac{[C_A][C_B]^m}{[C_{A+mB}]} = k$ die Verhältnisse in der Lösung regulieren; eventuelle Änderungen von $[C_A]$, d. h. von nicht an B gebundenem A, müssen über a und a' proportional sein, aber weil hier (im Gegensatz zu den Verhältnissen in einer verdünnten Lösung von A in B, oder in Gegenwart einer B zur konstanten Konzentration abgebenden Phase) B nur in kleiner und begrenzter Menge vorhanden ist, so ist, wenn die Gleichgewichtslage erreicht ist, $[C_B]$ — die Konzentration von nicht an A gebundenem B — niedriger über a als über a', daher ist auch $\frac{[C_A]}{[C_{A+mB}]}$ grösser über a als über a', die an B gebundene Menge von A also relativ kleiner; als Resultat geht hervor, dass in diesem Fall der Löslichkeitzuwachs (welcher oft gross ist) für grössere Sättigungskonzentrationen relativ kleiner ist. Es ist in der Tat bequem, wenn kein Additionsprodukt als selbständige Phase existieren kann, die Sättigungskonzentrationen werden dann immer von der Sättigungskon-

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 63 (1903).

zentration an A abgeleitet. — Bedingung ist natürlich, dass B nicht aus der Lösung heraustransportiert wird; dies könnte zutreffen, entweder wenn die gesättigte Lösung des Bodenkörpers in B dem Lösungsmittel B zu niederer Konzentration als diejenige der untersuchten Lösung abgibt (dies ist bei den betreffenden kleinen Konzentrationen kaum zu befürchten, wenn nicht B im Lösungsmittel wenig löslich ist [Wasser in Äther], was dann leicht durch Schütteln in Anwesenheit von überschüssigem B geprüft wird), oder wenn der Bodenkörper B als feste Lösung aufnimmt. Letztere Fehlerquelle wäre gefährlich, wenn nicht ähnliche feste Lösungen so selten wären. Dass Sublimat oder die benutzten Doppelsalze keine festen Lösungen mit Wasser geben ist sicher, weil Kristallisationen aus Wasser nach schnellem und kräftigem Auspressen im Exsikkator nur sehr wenig Wasser abgeben; Jod enthält aus Alkohol kristallisiert nach schnellem Auspressen keinen Alkohol.

Für die Frage, ob ein Stoff, in einer Flüssigkeit gelöst, mit dieser Additionsprodukte gibt, ob also A in B gelöst Verbindungen AB gibt, welche trotz ihrer Wichtigkeit für die Theorie der Lösungen noch fast unbeantwortet ist, haben die nach dieser Methode gewonnenen Resultate eine nicht unbedeutende, wiewohl zunächst nur qualitative Bedeutung. Es kann sicher nachgewiesen werden, ob A zu B ein Verbindungsbestreben hat; aber auch wenn man völlig exakte, von keinen unberechenbaren Nebenumständen beeinflusste Werte erreichen könnte und mittels dieser die Dissociationskonstanten aller entstehenden Verbindungen $A_m B_n$ bestimmen könnte, so müssten wohl auch im Lösungsmittel B die verschiedenen Konstanten in derselben Relation stehen (elektrolytische Dissociation nicht berücksichtigt). Indessen kann man zur Zeit nichts über eine eventuelle Verschiebung aller Konstanten äussern. — Bei der Untersuchung über die $HgCl_2.H_2O$-Verbindungen ergab es sich, dass man die Existenz mehrerer Verbindungen annehmen musste, dass die Gleichgewichtszustände daher von so komplizierter Art sind, dass eine quantitative Berechnung nicht durchgeführt werden konnte. Ähnliches ist auch bei der hier darzulegenden Untersuchung der Fall; hier sind auch die Verschiebungen der Gleichgewichtszustände relativ klein und daher für Versuchsfehler empfindlich, auch wirken nicht völlig unbedeutende und nicht berechenbare Nebenumstände ein.

In Verbindung mit einer neulich von mir publizierten Untersuchung über Superjodide[1]) habe ich nun nach der oben dargelegten Methode untersucht, ob Jod mit einigen als Lösungsmittel benutzten Flüssigkeiten

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **67**, 345.

Additionsprodukte gibt, hauptsächlich um einen Beitrag zur ziemlich häufig diskutierten Frage über die verschiedenen Farben der Jodlösungen zu geben. — Nachdem Beckmann, einige ältere Angaben widerlegend, gezeigt hat, dass Jod in allen Lösungen, seien es violette oder braune, immer das Molekulargewicht J_2 hat, äusserte er die Vermutung, dass in den violetten Lösungen J_2 frei ist, dass in den braunen aber Verbindungen mit dem Lösungsmittel vorhanden sind. — Arctowski[1]), welcher in der von ihm konstruierten Lösungskurve für Jod in Schwefelkohlenstoff einige Knicke aufgefunden hat, will hingegen aus diesem (jetzt doch als wertlos angesehenen) Argument auf die Gegenwart einiger Jod-Schwefelkohlenstoffverbindungen in der Lösung schliessen. Krüss und Thiele[2]) finden in braunen Lösungen auch bei grossen Konzentrationen normale Kochpunktserhöhungen, während dagegen Molekularverbindungen eine stärkere Erhöhung bewirken würden. Beckmann macht darauf aufmerksam, dass sie seine Werte für die Tension des Joddampfes nicht korrigiert haben. — Neulich hat Lachmann[3]) in einer (wenigstens nach dem Referate) vorwiegend theoretischen Abhandlung der Beckmannschen Ansicht beigestimmt und sie so präzisiert, dass in den braunen Lösungen Gleichgewichte [Lösungsmittel] + [J_2] $\rightleftarrows$ [Lösungsmittel J_2] bestehen; während er so die von Krüss und Thiele dargestellte Einwendung umgehen will, so scheint es, als ob er die Menge gebundenen Jods als sehr unbedeutend ansieht. — Experimentelle Beweise der Beckmannschen Ansicht suchen nur Hantzsch und Sebaldt[4]), sowie Hantzsch und Vagt[5]) zu geben. Sie bestimmen die Temperaturvariationen für den Teilungskoeffizient eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, einem „indifferenten" Lösungsmittel und Wasser (oder Glycerin). Eine Menge von Stoffen zeigen keinen nennenswerten Temperatureinfluss, bei andern ist dieser dagegen bedeutend, und zwar gewöhnlich so, dass bei steigender Temperatur eine Verschiebung zu Gunsten des „indifferenten" Lösungsmittels stattfindet (so bei Aminen, Brom und Jod). Es wird als Grund angenommen, dass in den Wasserlösungen dieser, nicht dagegen in denen jener Stoffe Additionsprodukte mit dem Lösungsmittel vorhanden sind, welche bei Temperaturerhöhung immer mehr dissociiert werden; es wird dann offenbar vorausgesetzt, dass im „indifferenten" Lösungsmittel keine Additionsprodukte entstehen. Die scheint ja ziemlich plausibel, wiewohl die Methode in einigen Fällen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **6**, 401
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **7**, 52.
[3]) Chem. Centralblatt 1903, I, 617.
[4]) Diese Zeitschr. **30**, 258 (1899). [5]) Diese Zeitschr. **38**, 705 (1901).

irreführend zu sein scheint; es wird nämlich aus der Konstanz des Teilungskoeffizienten des Quecksilberchlorids zwischen Toluol und Wasser geschlossen (Hantzsch und Vagt, loc. cit. S. 716), dass das Quecksilberchlorid mit Wasser nicht Additionsprodukte gibt; vergleiche dagegen meine oben citierte Abhandlung. Als Grundlage der Methode von Hantzsch und Vagt muss ein Satz von etwa folgendem Inhalt gedacht werden: Für die rein physikalische Löslichkeit eines Stoffes (d. h. seine Löslichkeit ohne Bildung neuer Molekelgattungen, bezw. mit Abziehen von eventuell entstandenen Molekelgattungen) gilt, dass der Temperaturkoeffizient für alle Lösungsmittel derselbe ist; dieser Satz kann nicht bewiesen werden, wenn man nicht unabhängige Methoden besitzt, um zu entscheiden, ob der Stoff in der Tat ähnliche neue Molekelgattungen (wie z. B. Verbindungen mit dem Lösungsmittel) gibt oder nicht. Neue Untersuchungen nach andern Methoden sind daher von nöten, umsomehr weil die Hantzsch-Vagtsche Methode natürlich nur für wenige Lösungsmittel gebraucht werden kann. — Hantzsch und Vagt (loc. cit. S. 736) haben auch gefunden, dass der Teilungskoeffizient für Jod zwischen Glycerin und Chloroform bei steigender Konzentration stark zu Gunsten des Glycerins verschoben wird. Wenn ich die nicht völlig scharf ausgeführte Überlegung recht verstanden habe, nehmen die Verfasser an, dass in der Glycerinlösung Jodadditionsprodukte entstehen, dass daher beim Einführen von immer mehr Jod die Konzentration des freien Glycerins kleiner wird, so dass das Verhältnis zwischen freiem und gebundenem Jod zu Gunsten des freien Jods verschoben wird. In dem vorliegenden Fall scheint mir diese Überlegung quantitativ völlig undurchführbar zu sein, denn in der konzentriertesten Lösung, die in Bezug auf J_2 0·00782-normal ist, sind auf ein Mol J_2 noch etwa 1730 Mole Glycerin enthalten, so dass eine Abnahme der Konzentration des freien Glycerins, die gross genug wäre, um eine nachweisbare und noch eine sehr bedeutende Verschiebung des Teilungskoeffizienten zu bewirken, undenkbar erscheint. Über die erwähnte Beobachtung kann nichts anderes gesagt werden, als dass ein dem erwähnten ähnliches Verhalten hervortreten würde, wenn das Glycerin etwas Wasser enthielt, weil Jod, wie unten gezeigt wird, mit Wasser Additionsprodukte gibt, und das Wasser doch wohl nur in unbedeutender Menge vorhanden ist und in Chloroform nicht übergeht. — Im folgenden wird jedoch ein Fall erwähnt, wo eine Überlegung, wie die von Hantzsch und Vagt hier geführte, durchführbar ist.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen ist die Sättigungskonzentration des Jods bestimmt worden, teils über freiem Jod, teils über dem Superjodid $(CH_3)_4NJ_9$ in reinen Lösungsmitteln und in diesen Lösungsmitteln mit bekannten Mengen derjenigen Stoffe versetzt, deren Verbindungstendenz mit Jod zu untersuchen war (vergl. die citierte Abhandlung: „Quecksilberchlorid und Wasser"). Die Gemische rotierten in Flaschen mit wohl eingeschliffenen Stöpseln während etwa zwei Stunden; es wurde nämlich konstatiert, dass in den reinen Lösungsmitteln die Sättigungskonzentrationen über Jod wie über dem Superjodid schon nach einer Stunde ausserordentlich nahe erreicht wurden; nur bei Gegenwart von überschüssigem Wasser mussten die Gemische länger rotieren. Die Sättigungskonzentration über dem Superjodid in reinem Äther wurde völlig identisch sowohl von oben wie von unten gefunden. Die Temperatur wurde möglichst konstant bei 16·6° gehalten, die Bestimmungen für Jod und für das Superjodid in demselben Lösungsmittel wurden immer gleichzeitig ausgeführt. Der Temperaturkoeffizient für freies Jod in reinem Äther ist, weil im Liter bei 0° 167·26, bei 16·6° 206·28 g Jod gelöst sind, + 1·405% des Wertes bei 0°; für das Superjodid ist er ein wenig grösser, + 1·67% des Wertes bei 0°, weil bei 0° 23·81, bei 16·6° 30·40 g Jod im Liter enthalten sind. — Das Jod wurde durch Titrieren mit Natriumhyposulfit und Jodlösung (1 Liter = 5 g Jod) bestimmt.

Bei dem grossen Jodgehalte der Lösungen über freiem Jod ist zu erwägen, ob das Volumen des gelösten Jods zu berücksichtigen ist; in einer Lösung, welche 200 g Jod im Liter enthält, würden, wenn das gelöste Jod dasselbe Volumen wie im festen Zustande einnimmt, 4% weniger vom Lösungsmittel als im reinen Lösungsmittel enthalten sein, weil das spezifische Gewicht von Jod 5 ist. In der Tat haben orientierende Versuche mir auch diesen Wert für die Abnahme der Konzentration des Lösungsmittels bei Lösungen in reinem Äther gegeben. Eine der erwähnten Mischungen hat daher über Jod gesättigt auch eine um 4—5%, über dem Superjodid etwa $^4/_7$—$^5/_7$% niedrigere Konzentration in Bezug auf den zugesetzten Stoff. Weil die Einwirkung etwa dem Gehalt der Beimischungen proportional ist, könnte man eine Korrektion dadurch anbringen, dass man zu den direkt gefundenen Werten diese Prozentzahl, natürlich nicht des ganzen Wertes, sondern nur des Zuwachses vom reinen Lösungsmittel hinzugefügt. Hierdurch werden die unten unter der Rubrik $\frac{\text{Konzentration}}{\text{Konzentration im reinen Lösungsmittel}}$ verzeichneten Werte über Jod etwas erhöht werden, aber wie einige eingeklammerte

Werte [korr.] zeigen, sind die Korrektionen ganz unbedeutend und ohne einigen Einfluss auf die aus diesen Zahlen gezogenen Schlüsse. — Endlich mag bemerkt werden, dass man den Wassergehalt eines jodhaltigen Äthers einfach durch Bestimmung der Sättigungskonzentration über Jod in demselben bestimmen könnte, aber weil (in Gegensatz zu den Verhältnissen bei $HgCl_2$) die Jodkonzentration relativ nur wenig durch Zusatz von Wasser erhöht wird, und der Wassergehalt daher aus der kleinen Differenz zweier grosser Zahlen bestimmt werden würde, kann er leicht fehlerhaft bestimmt werden; die in dieser Weise erhaltenen Zahlen werden nicht aufgeführt.

Reiner Äther.

über	g Jod im Liter	norm. in J_2
$(CH_3)_4NJ_9$	30·42	0·1197
Jod	206·28	0·8122

Reiner Schwefelkohlenstoff.

$(CH_3)_4NJ_9$	24·84	0·0978
Jod	178·54	0·7029

Eine Eigentümlichkeit bei diesen Werten wird weiter unten diskutiert.

Jod und Wasser in Äther.

	g H_2O im Lit.	norm. in H_2O	über	g Jod im Lit.	norm. in J_2	Konzentration / Konz. in reinem Äther
a.	3·957	0·2198	$(CH_3)_4NJ_9$	33·94	0·1336	1·116
	„	„	Jod	221·00	0·8701	1·071
	7·914	0·4396	$(CH_3)_4NJ_9$	38·06	0·1498	1·252
	„	„	Jod	235·68	0·9279	1·142 [Korr. 1·147]

b. Gegenwart von $Na_2SO_4 + 10H_2O$ (in reinem Äther in Bezug auf H_2O 0·2822-norm.).

über	g Jod im Liter	norm. in J_2	Konzentration / Konz. in reinem Äther
$(CH_3)_4NJ_9$	35·66	0·1404	1·173
Jod	235·62	0·9277	1·142

c. Gegenwart von überschüssigem Wasser (in reinem Äther in Bezug auf Wasser 0·4711-norm.).

$(CH_3)_4NJ_9$	39·90	0·1571	1·312
Jod	251·40	0·9898	1·219

Aus Tabelle a. ersieht man, dass der Zuwachs an Sättigungskonzentration ziemlich bedeutend ist und über dem Superjodid viel grösser als über Jod (im Verhältnis etwa 1·7 : 1); das Vorhandensein von Jod-Wasserverbindungen muss daher angenommen werden. Der Zuwachs ist über Jod etwa dem Wassergehalte proportional, über dem Superjodid nimmt er bei grösserm Wassergehalt etwas stärker zu. — Bei Gegen-

wart einer wasserabgebenden Phase war zu erwarten, dass der Zuwachs über den verschiedenen jodabgebenden Substanzen gleich sein würde, weil ja die Konzentration des nicht an Jod gebundenen Wassers als beinahe konstant zu erwarten ist. Aus den Tabellen b. und c. ersieht man, dass dies nicht zutrifft, und die Abweichungen sind hier den bei den Quecksilberchloridversuchen (loc. cit.) gefundenen entgegengesetzt. Der Zuwachs ist über dem Superjodid stärker als über Jod, wiewohl zwar diese Ungleichheit kleiner als in der Tabelle a. ist, über Glaubersalz bedeutend kleiner als über Wasser. Es sind zwei Gründe für dieses Verhalten denkbar, teils, dass über derselben wasserabgebenden Substanz die Konzentration von (nicht an Jod gebundenem) Wasser in stark jodhaltigem Äther bedeutend niedriger ist als in reinem, teils dass über dem Superjodid in wasserreichem Äther auch etwas RJ (mehr oder weniger als Superjodide) in Lösung geht. Nur die letztere Annahme kann leicht experimentell geprüft werden, und sie erwies sich in der Tat als zutreffend; zwecks quantitativer Bestimmung wurde der Rückstand nach dem Verdunsten zur Trockne durch Schwefelkohlenstoff von freiem Jod befreit; weil es nicht sicher ist, dass der Schwefelkohlenstoff nicht etwa ein wenig RJ löst, wurden immer gleiche Mengen verwendet, so gross, dass man den Rückstand als Pentajodid ansehen könnte; auch die Zeit der Einwirkung war immer etwa dieselbe. Wasserfreier Äther lässt nun sehr wenig Pentajodid (nicht 0·1 g im Liter), Äther, welcher in Gegenwart von überschüssigem Wasser gesättigt ist, lässt dagegen 1·66 g Pentajodid im Liter zurück. Nun ist nicht zu entscheiden, in welcher Form dieses RJ in der Lösung vorkommt; nähme man es ganz als Enneajodid an, so würde die beobachtete Unebenheit der Tabelle c beinahe verschwinden, aber weil es nun als sicher angesehen werden muss, dass in so verdünnten Jodlösungen gelöstes RJ als Superjodid von im Mittel viel niederm Typus vorkommt, kann man nicht umhin, anzunehmen, dass auch die erste Annahme, dass die Konzentration des freien Wassers in starken Jodlösungen herabgesetzt ist, zutrifft[1]). Man muss also annehmen,

[1]) Ich habe in diesem Zusammenhang auch untersucht, ob nachweisbare Mengen RCl in an $HgCl_2$-Doppelsalzen gesättigtem Äther enthalten sind und [bei $(CH_3)_4NCl + 6\,HgCl_2$] nur von neuem gefunden, dass dies bei reinem Äther nicht der Fall ist. Dagegen kommt in Äther, bei Gegenwart überschüssigen Wassers gesättigt, ein wenig RCl vor, welches beim Behandeln des Trockenrückstandes mit wenig Äther als Doppelsalz zurückbleibt. Bei Berücksichtigung dieser Menge RCl würden wohl die K-Werte in Tabelle 1 in „Quecksilberchlorid und Wasser" (loc. cit.) etwas weniger verschieden ausfallen, der Einfluss ist doch sicher nicht

dass sowohl die Sättigungskonzentration über freiem Jod wie diejenige über dem Superjodid in mit Wasser gesättigtem Äther von nicht berechenbaren Nebeneinflüssen beeinflusst werden, warum eine quantitative Berechnung der Gleichgewichtslage nicht durchgeführt werden kann; wenn man in den Tabellen b und c aus den Sättigungskonzentrationen über Jod die Wasserkonzentrationen berechnet und davon die entsprechenden Konzentrationen in jodfreiem Äther abzieht, findet man schon aus diesen Zahlen, dass von einem Mol J_2 mehr als ein Mol H_2O gebunden wird, so dass der vorhandene Gleichgewichtszustand wohl ziemlich verwickelt ist. — Bei den in der Tabelle a. verzeichneten Werten hat diese Löslichkeit von *RJ* keinen grossen Einfluss, denn diese Löslichkeit sinkt bei abnehmender Wassermenge ausserordentlich schnell. Während die obige etwa $^1/_2$-norm. Wasserlösung 1·66 g Pentajodid löste, löste eine etwa 0·39-norm. Lösung nur 0·5 g Pentajodid im Liter. Dieser stark wachsende Löslichkeitskoeffizient von *RJ* bei Wasserzusatz ergibt sich auch daraus, dass der Zuwachs in der Tabelle a. über dem Superjodid bei grösserm Wassergehalt relativ grösser ist, sowie daraus, dass in der Tabelle b. die Verschiedenheit des relativen Zuwachses über Jod und über dem Superjodid, welche ja zum Teil auf der Löslichkeit von *RJ* beruht, relativ bedeutend kleiner als in der Tabelle c. ist. — Das ungeheure Ansteigen der Löslichkeit von *RJ* in Äther auf Zusatz von Wasser muss sicherlich auf der Bildung neuer Molekelgattungen beruhen; es ist eine Hydratbildung anzunehmen, aber bei den höhern Wassergehalten wahrscheinlich auch eine bedeutende elektrolytische Dissociation.

Jod und Alkohol in Äther.

g C_2H_5OH im Liter	norm. in C_2H_5OH	über	g Jod im Lit.	norm. J_2	Konzentration Konz. im rein. Lösungsm.
9·79	0·2128	$(CH_3)_4NJ_9$	33·00	0·1299	1·086
„	„	Jod	219·06	0·8624	1·062
19·58	0,4256	$(CH_3)_4NJ_9$	35·78	0·1409	1·177
„	„	Jod	231·48	0·9113	1·122
29·37	0·6384	$(CH_3)_4NJ_9$	38·40	0·1512	1·263
„	„	Jod	243·86	0·9601	1·183

gross, da ja die Abweichungen der Tabellen über Sättigungskonzentrationen in Gegenwart einer Wasserphase in einer Richtung gehen, welche derjenigen entgegengesetzt ist, welche dieser *RCl*-Gehalt herbeizuführen strebt; gewiss ist die Menge an gelöstes *RCl* gebundenen Quecksilberchlorids sehr klein (siehe Journ. f. prakt. Chemie **66, 451**). Ich habe es nicht für nötig gefunden, eine quantitative Bestimmung durchzuführen, es sei nur konstatiert, dass diese Menge gelösten *RCl*, als Chloroplatinat isoliert, beinahe verschwindend ist.

g C_2H_5OH im Liter	norm. in C_2H_5OH	über	g Jod im Liter	norm. in J_2	Konzentration Konz. im reinen Lösungsm.
39·16	0·8512	$(CH_3)_4NJ_9$	40·74	0·1604	1·340
„	„	Jod	254·38	1·0015	1·233 [korr. 1·242]
		Jod und Alkohol in Schwefelkohlenstoff.			
20·96	0·4556	$(CH_3)_4NJ_9$	29·84	0·1175	1·201
„	„	Jod	202·30	0·7965	1·113
41·92	0·9112	$(CH_3)_4NJ_9$	33·76	0·1329	1·359
„	„	Jod	217·22	0·8552	1·217 [korr. 1·226]

Von Lösungen, welche 40 g Alkohol im Liter enthalten, werden in Äther 0·5, in Schwefelkohlenstoff 0·9 g Pentajodid im Liter gelöst; auch als Enneajodid berechnet, würde eine Korrektion die Werte der letzten Kolumne für etwa diese Alkoholkonzentration 1·340 und 1·359 nur um 2·5, bezw. 5 Einheiten der zweiten Dezimale herabsetzen. — Der Zuwachs der Sättigungskonzentrationen ist bedeutend und viel grösser über dem Superjodid als über Jod; die Entstehung von Jod-Alkoholverbindungen muss also angenommen werden. Die Verhältnisse der relativen Löslichkeitssteigerungen über Jod und über dem Superjodid 1 : 1·43 (in Äther), bezw. 1 : 1·71 (in CS_2). Dieser Unterschied, welcher nur zum Teil durch die grössere Löslichkeit von RJ in alkoholhaltigem Schwefelkohlenstoff erklärt wird, könnte so gedeutet werden, dass in der Ätherlösung wegen der Entstehung von Additionsprodukten mit dem Äther die wirksame Jod- (und vielleicht auch Alkohol-) konzentration bedeutend herabgesetzt ist, warum auch die Bildung von Jod-Alkoholverbindungen, welche ja die Ursache dazu ist, dass die Steigerung grösser über dem Superjodid als über Jod ist, in Äther relativ unbedeutender ist als in Schwefelkohlenstoff. — Der Zuwachs der Sättigungskonzentration, welcher dem Alkoholgehalt bis zur $^3/_4$-Normalität proportional ist, fängt dann an, kleiner zu werden. — Über die Farbe der alkoholhaltenden Schwefelkohlenstofflösungen ist zu erwähnen, dass bei niederm Jodgehalt dünne Schichten einen deutlichen braunen Farbton zeigen, in dickern Schichten zeigten alle Lösungen eine rötlich-violette Farbe, an diejenige von Chloroformlösungen erinnernd.

Jod und Äther in Schwefelkohlenstoff.

g Äther im Liter	norm. in Äther	über	g Jod im Lit.	norm. J_2	Konzentration Konz. in reinem CS_2
22·54	0·3046	$(CH_3)_4NJ_9$	26·84	0·1057	1·080
„	„	Jod	189·32	0·7453	1·060
45·08	0·6092	$(CH_3)_4NJ_9$	28·76	0·1132	1·158
„	„	Jod	201·10	0·7917	1·126 [korr. 1·131]

Eine erwähnenswerte Menge Pentajodid wurde nicht in der Lösung aufgefunden. Der Zuwachs der Sättigungskonzentration ist nicht so bedeutend, in dem untersuchten Konzentrationsgebiet dem Äthergehalt proportional; der Zuwachs ist über dem Superjodid grösser als über Jod (im Verhältnis 1·29 : 1); die Existenz von Jod-Ätherverbindungen ist also sicher.

Zugesetzt g im Liter	über	g Jod im Liter	Konzentration Konz. im rein. Lösungsm.
	Jod und Schwefelkohlenstoff in Äther.		
45·63	$(CH_3)_4NJ_9$	31·48	1·036
„	Jod	214·66	1·041
	Jod und Chloroform in Äther.		
47·63	$(CH_3)_4NJ_9$	28·86	0·949
„	Jod	195·20	0·946
	Jod und Chloroform in Schwefelkohlenstoff.		
50·06	$(CH_3)_4NJ_9$	24·20	0·974
„	Jod	172·76	0·968
	Jod und Benzol in Äther.		
80·34	$(CH_3)_4NJ_9$	30·24	0·995
„	Jod	204·14	0·990
	Jod und Jodmethyl in Äther.		
77·85	$(CH_3)_4NJ_9$	32·36	1·065
„	Jod	220·18	1·068
	Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff.		
62·21	$(CH_3)_4NJ_9$	26·24	1·056
„	Jod	189·36	1·061

Diese Stoffe sind solche, die violette Jodlösungen geben, z. B. Schwefelkohlenstoff, oder rotviolette, z. B. Benzol und Chloroform; eine starke Jodlösung in Jodmethyl zeigt in dünnen Schichten einen braunen Farbton, verdünntere Lösungen sind rot ohne violetten Stich, sehr verdünnte rosa, den gelben verdünnten Ätherlösungen sehr unähnlich; eine Jodlösung in Schwefelkohlenstoff ändert bei Zusatz von Schwefel nicht merklich die Farbe. Alle, auch diejenigen wie Jodmethyl und Schwefel, welche eine bedeutende Löslichkeitserhöhung bewirken, führen Änderungen herbei, welche innerhalb der Versuchsfehler über Jod und über dem Superjodid gleich sind; es findet somit keine nachweisbare Bildung von Additionsprodukten statt. — Über die Löslichkeitsänderungen ist übrigens folgendes zu bemerken[1]): Schwefelkohlenstoff vergrössert die Löslichkeit, während nach der Mischungsregel eine kleine Verminde-

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. **26**, 145 (1898).

rung zu erwarten war; die Chloroformlösung in Äther hat bedeutend, diejenige in Schwefelkohlenstoff wenig kleineres Lösungsvermögen als die so berechnete. Jodmethyl sowie Schwefel bewirken pro Molekel Erhöhungen etwa von derselben Grössenordnung als Äther, so dass, wenn man nicht die Änderungen über zwei verschiedenen jodabgebenden Substanzen bestimmte, der prinzipielle Unterschied nicht beobachtet werden würde.

Noch eine Sache mag hervorgehoben werden: Wenn man die Löslichkeitsverhältnisse in den reinen Lösungsmitteln betrachtet, ersieht man, dass die Verhältnisse zwischen den Konzentrationen über dem Superjodid und über Jod in Äther 1 : 6·79, in Schwefelkohlenstoff 1 : 7·19 sind, d. h. wenn man den Teilungskoeffizient für Jod zwischen Äther und Schwefelkohlenstoff, durch eine nur für Jod durchlässige Wand getrennt, bestimmen könnte, würde bei Verdünnung eine Verschiebung zu Gunsten des Äthers gefunden werden, so dass bei der höhern Konzentration das Teilungsverhältnis $\frac{\text{Äther}}{CS_2}$ 1·16, bei der niedern 1·25 ist. Eine Polymerisation des Jods in Schwefelkohlenstoff dürfte nach allen bekannten Versuchen ausgeschlossen sein; der sehr kleine Wassergehalt des gebrauchten Äthers (siehe die citierte Abhandlung: „Quecksilberchlorid und Äther") ändert kaum eine Einheit der zweiten Decimale; die Löslichkeit von RJ in den Flüssigkeiten kann nicht nennenswert einwirken. Es bleibt übrig anzunehmen, dass in der Ätherlösung der Bruchteil des an Äther gebundenen Jods in der konzentrierten Lösung kleiner ist als in der verdünntern, was darauf beruht, dass die wirksame Masse des Lösungsmittels in der stärkern Lösung kleiner ist. Dies entspricht völlig der von Hantzsch und Vagt gegebenen Erklärung des Verhältnisses bei der Glycerinlösung. Aber im vorliegenden Fall ist diese Erklärung quantitativ durchführbar; schon durch das Volumen des gelösten Jods ist ja die Konzentration des Lösungsmittels in der stärkern Lösung um etwa 4% vermindert, und in dieser Lösung kommen auf 1 Mol J_2 etwa 11 Mole des Lösungsmittels. Zur Orientierung über die quantitative Durchführbarkeit dieser Erklärung nehmen wir an, dass nur eine Verbindung $1J_2 + 1\,C_4H_{10}O$ entsteht, und dass der Äther sowohl in Lösung wie als Lösungsmittel nur monomolekular ist (was übrigens mit den nach Eötvös' Regel ausgeführten Bestimmungen übereinstimmt). Aus den Werten für Jod und Äther in Schwefelkohlenstoff bei der grössern Konzentration berechnen wir eine Dissociationskonstante für die Gleichung

$$\frac{[C_{J_2}][C_{C_4H_{10}O}]}{[C_{J_2+C_4H_{10}O}]} = k$$

(die Werte bei der niedern Konzentration geben einen etwas verschiedenen k-Wert), und dann wird die molekulare Konzentration des freien Jods in der Ätherlösung über freiem Jod und über dem Superjodid berechnet (sie wird etwa ein Drittel des ganzen Jodgehalts); das Verhältnis zwischen diesen zwei Zahlen wird dann zu 7·24 : 1 gefunden, also mit den entsprechenden Zahlen für die Schwefelkohlenstofflösungen fast identisch.

Als Resultat der Untersuchung ergibt sich:

Die untersuchten Lösungsmittel, welche braune Jodlösungen geben: Wasser, Alkohol und Äther, geben Additionsprodukte mit Jod; diejenigen, welche violette oder rote Jodlösungen geben, geben nicht in nachweisbarem Grade Additionsprodukte mit Jod.

Upsala, Universitätslaboratorium.

Die Isotherme der Schwefeldissociation bei 448°.

Von

Gerhard Preuner.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Unter den Elementen, die im gasförmigen Zustande in verschiedenen Molekularstufen auftreten, nimmt der Schwefel insofern eine besondere Stellung ein, als bei ihm die Gasdichte in sehr weiten Grenzen schwankt.

Auf Grund dieser sehr verschiedenen Gasdichten nimmt man jetzt — bei den Temperaturen, für welche Beobachtungen vorliegen — als niedrigste Molekularstufe S_2, als höchste S_8 als sicher ermittelt an.

Lange Zeit war bekanntlich nach den von Dumas und Mitscherlich 1833 angestellten Messungen dem Schwefel im Gaszustande die Molekularformel S_6 zugeschrieben worden. Im Jahre 1890 wies Beckmann[1]) den Atomkomplex S_8 nach der Methode der Siedepunktserhöhung in Lösungen nach. 1888 hatte Biltz[2]), dem wir die eingehendsten Untersuchungen über diesen Gegenstand verdanken, Gasdichten erhalten, welche Werten zwischen S_6 und S_8 entsprachen. Im Zusammenhang mit der Beckmannschen Arbeit machten seine bis dahin verschieden gedeuteten Resultate die Existenz gasförmiger Molekeln S_8 im höchsten Grade wahrscheinlich. Die Dichtebestimmungen von Biltz, bei denen die Molekeln S_8 vorherrschen, wie die von Dumas und Mitscherlich waren bei Atmosphärendruck in der Nähe des Siedepunkts des Schwefels (448°) angestellt worden. Neuerdings haben Messungen unterhalb dieser Temperatur bei niedrigern Drucken zu demselben Ergebnis geführt[3]).

Bei höhern Temperaturen tritt ein stärkerer Zerfall des Schwefeldampfes ein (Biltz loc. cit.), und bei 900° etwa herrscht die der Formel

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 76 (1890). Ferner Hertz, Diese Zeitschr. **6**, 358 (1890) und andere. Dasselbe Resultat wie die ebullioskopische gab die kryoskopische Methode.

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 920 (1888).

[3]) Bleier und Kohn, Monatshefte f. Chemie **21**, 575 (1900). Eine ausführliche Besprechung dieser Arbeit hat H. Biltz veröffentlicht in den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse **110**, Abteilung IIb, 567 (1901).

S_2 entsprechende Dichte. Letzteres wurde zuerst 1860 von Deville und Troost[1]) und späterhin von V. Meyer beobachtet[2]).

Es ist also als festgestellt anzusehen, dass im Schwefeldampfe Molekeln vorhanden sind, die den Formeln S_8 und S_2 entsprechen. Zweifelhaft dagegen blieb es, ob innerhalb dieser beiden Atomkomplexe Zwischenstufen vorhanden sind. Die Rechnungen von Riecke[3]), der einen Zerfall: $S_8 = S_6 + S_2$ annimmt, können nicht als zwingend angesehen werden, weil die experimentellen Grundlagen nicht die erforderliche Genauigkeit besitzen[4]). Ausserdem sind meiner Ansicht nach diese Rechnungen nicht im völligen Einklang mit dem Massenwirkungsgesetz (man vergleiche die Anmerkung auf S. 751).

Ein Aufschluss über die Dissociation des gasförmigen Schwefels war von Versuchsserien bei konstanter Temperatur und variablem Druck zu erwarten[5]). Professor Biltz und ich haben gemeinsam bei der Siedetemperatur des Schwefels und Drucken von 14—540 mm eine derartige Dissociationsisotherme festgestellt[6]). Die Resultate unserer Arbeit sind in der folgenden Tabelle und Kurve, die unserer gemeinsamen Publikation entnommen sind, mitgeteilt.

In dieser Tabelle bedeutet:

s die Substanzmenge,
V das Gesamtvolumen des Apparats,
v das Volumen der Luftblase, die im Apparate zurückblieb,
B der Druck im Apparate beim Versuche,
b der Barometerstand beim Bestimmen von V und v,
T die Versuchstemperatur,
t die Temperatur beim Bestimmen von V und v.

Die Vertikalkolumne unter D gibt die reduzierten Dichten an, d. h. es wird die beobachtete Dichtigkeit mit der Dichtigkeit der Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur verglichen. Die Werte von D sind in der Tabelle wie in der Kurve nach dem Drucke B geordnet. Die Zahlen neben dem Kreuzchen in der Figur geben die Nummern der

[1]) Ann. Chim. Phys. **3**, 58. 257 (1860).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 2259; V. und C. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 1115.

[3]) Diese Zeitschr. **6**, 430 (1890).

[4]) H. Biltz, Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, loc. cit.

[5]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.), Verwandtschaftslehre, 1. Teil, S. 332.

[6]) Diese Zeitschr. **39**, 323 (1902).

Gasdichte des Schwefels nach der Dumasschen Methode bei dem Drucke B und der Temperatur T.

Nr.	s	V	v	B	b	T	t	D
1	0·0182	552·9	1·05	14·0	747·5	447·4	18·5	4·85
2	0·0213	540·9	0·85	14·4	747·5	447·4	18·5	5·30
3	0·0312	631·6	0·80	16·1	747·5	447·4	18·5	5·52
4	0·0334	554·2	0·55	19·1	767·7	449·0	17·0	5·40
5	0·0397	541·4	0·55	20·5	767·7	449·0	17·0	6·08
6	0·0319	396·8	1·10	25·6	755·7	448·0	24·5	6·04
7	0·0276	272·6	0·45	26·9	747·5	447·4	18·5	6·53
8	0·0256	236·5	0·65	31·5	769·0	449·1	14·5	6·37
9	0·0270	237·7	0·45	31·6	769·0	449·1	14·5	6·27
10	0·0428	272·6	0·35	39·1	763·4	449·2	20·0	6·60
11	0·0475	233·0	0·55	48·1	763·4	449·2	20·0	7·20
12	0·0737	350·6	0·65	48·2	763·4	449·2	20·0	7·24
13	0·1535	536·2	1·00	64·2	770·1	449·2	15·0	7·28
14	0·1603	505·2	0·90	71·4	756·9	448·1	17·5	7·17
15	0·1067	332·5	2·70	81·6	771·5	449·3	20·0	7·51
16	0·1037	272·7	0·75	82·6	770·7	449·2	15·5	7·58
17	0·0917	224·8	0·25	83·0	770·7	449·2	15·0	7·77
18	0·0994	273·8	1·20	83·0	770·7	449·2	15·5	7·51
19	0·0992	235·5	0·40	90·8	756·9	448·1	17·5	7·39
20	0·1242	284·1	0·65	95·2	771·5	449·3	20·0	7·41
21	0·1134	232·5	0·70	104·2	771·5	449·3	20·0	7·63
22	0·1349	243·0	1·30	119·1	763·0	448·6	15·0	7·86
23	0·2695	262·0	0·25	203·6	770·8	449·2	16·0	7·84
24	0·2956	264·8	0·45	204·2	770·8	449·2	16·0	7·95
25	0·3045	233·0	0·65	261·2	756·9	448·1	17·5	7·85
26	0·3765	233·6	1·73	318·5	748·9	447·5	17·0	8·13
27	0·3831	232·4	0·50	326·4	763·5	448·7	11·5	7·87
28	0·7337	354·1	2·70	411·5	748·9	447·2	17·0	8·03
29	0·5717	237·0	0·70	458·1	770·4	449·2	28·0	8·18
30	0·5608	234·8	0·60	458·2	770·4	449·2	28·0	8·08
31	0·7286	273·8	2·10	536·1	752·8	447·8	20·0	7·82
32	0·7741	284·6	0·75	539·2	752·8	447·8	20·0	7·89

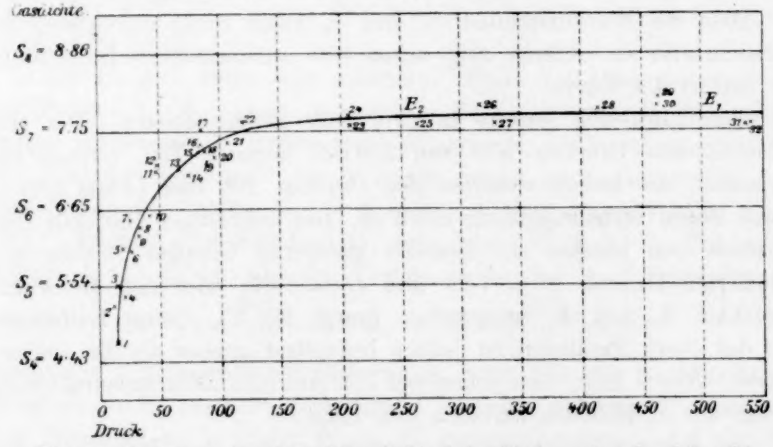


Fig. 1. Isotherme der Schwefelgasdichte beim Siedepunkte des Schwefels.

entsprechenden Versuche in der Tabelle an. Die gefundenen Dichten entsprechen Molekulargewichten zwischen S_8 und S_4 (vergl. Fig. 1); aus dem Verlauf der Kurve lässt sich schliessen, dass für Drucke unterhalb 14 mm, für welche keine Versuche vorliegen, die Dichte noch weiter sinken, also zu dem Molekulargewicht S_2 führen würde. Ich wiederhole noch eine Bemerkung, die wir der ersten Mitteilung unsern Resultaten anfügten, dass nämlich die angegebenen Werte nicht fehlerfrei sind. „Die Versuche boten viele Schwierigkeiten. An und für sich kleine Fehler bei den Ablesungen, bei der Analyse, bei der Ausführung der Gasdichtebestimmung selbst können sich häufen und nicht unbeträchtliche Fehler im Resultate ermöglichen." Letzteres gilt namentlich für die bei sehr geringem Drucke angestellten Bestimmungen.

Um die obigen Gasdichten zu bestimmten Schlüssen auf etwa zwischen S_8 und S_2 vorhandene Molekularstufen zu verwerten, bedurfte es ausführlicherer Rechnungen. Am Schlusse unserer Publikation kündigten wir die rechnerische Bearbeitung unserer Versuchsresultate in einer spätern Abhandlung an. Diese Rechnungen, die Herr Prof. Biltz mir überliess, und ihr Ergebnis bilden den Inhalt der vorliegenden Arbeit.

Als erstes Resultat sei vorangestellt, dass ein direkter Zerfall von Molekeln S_8 in Molekeln S_2 mit der vorstehenden Dissociationsisotherme nicht in Einklang zu bringen ist. An sich ist ja eine quaternäre Reaktion, wie sie die umkehrbare Gleichung $S_8 \rightleftarrows 4\,S_2$ ausdrückt, wenig wahrscheinlich. Versucht man, die Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion zu berechnen, so führen die verschiedenen Dichtebestimmungen zu Werten, die sich völlig widersprechen.

Dass die Molekularstufen S_8 und S_2 allein nicht ausreichen, die Versuchsserie zu erklären, zeigt schon eine aufmerksamere Betrachtung der Gestalt der Kurve.

Man kann sich letztere in zwei Teile zerlegt denken. Der eine zwischen den Drucken 550 und 200 mm liegende Teil verläuft fast horizontal, der andere zwischen den Drucken 200 und 14 mm fällt in einem Bogen verhältnismässig rasch ab. Der horizontale Abschnitt liegt zwischen den parallel zur Abscisse gezogenen Geraden, welche den reduzierten Dichten $D = 7{\cdot}75$ und $D = 8{\cdot}86$, oder den Molekulargewichten S_7 und S_8 entsprechen (vergl. Fig. 1). Seine Entfernung von der obern Parallelen ist jedoch bedeutend grösser als die von der untern, woraus folgt, dass schon bei 550 mm eine nicht unbeträchtliche Menge der S_8-Molekeln zerfallen sein muss.

Bei Körpern, die nicht dissociieren, ist nach dem Mariotteschen

Gesetze die reduzierte Dichte unabhängig von der Versuchstemperatur und dem Versuchsdrucke. Bei konstanter Temperatur ist in einem solchen Falle der Quotient aus beobachteter Dichte und beobachtetem Drucke konstant, d. h. eine Isotherme, in welcher die reduzierte Dichte als Funktion des Druckes dargestellt wird, verläuft parallel der Abscissenachse. Anders bei dissociierenden Körpern. Hier stimmen die Quotienten aus beobachteter Gesamtdichte und beobachtetem Gesamtdrucke nicht überein, nur die Partialdichten und Partialdrucke gehorchen dem Mariotteschen Gesetze und ergeben bei Division zusammengehöriger Werte konstante Zahlen.

Solange sich eine Dissociation im Anfangsstadium befindet, also die Partialdichte des unzersetzten Körpers sich wenig von der Gesamtdichte, der Partialdruck desselben sich wenig vom Gesamtdrucke unterscheidet, ist, weil die Partialwerte konstante Quotienten geben, bei den Gesamtwerten die Konstanz des Verhältnisses nahezu vorhanden. Wird das Anfangsstadium vorausgesetzt, so lässt ein fast horizontaler Verlauf einer Isotherme auf nichts weiteres schliessen, als auf eine verhältnismässig langsame Zunahme der Dissociation.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn schon beträchtlichere Mengen dissociierter Molekeln vorhanden sind, wie bei unserer Kurve, wo schon bei den höchsten der angewandten Drucke (550 mm) die reduzierte Dichte bedeutend kleiner ist als der Wert, welcher zu S_8 gehört. In diesem Falle müsste, wenn ein direkter Zerfall einer Molekelgattung in eine andere angenommen wird, aus einer sehr geringen Zunahme der Dissociation längs eines Kurventeils geschlossen werden, dass das Verhältnis der beiden Molekelmengen nahezu unverändert bleibt.

Ein Beispiel möge dies erläutern. Eine Isotherme sei innerhalb der Punkte E_1, E_2 nahezu horizontal. Es seien nur zwei Molekelgattungen vorhanden, die unzersetzten Molekeln M, die Zersetzungsprodukte N. Von der Gesamtzahl der Molekeln mögen im Anfangsstadium der Dissociation im Punkte E_1 die Molekeln N $^1/_4\,\%$, die Molekeln M also $99^3/_4\,\%$ bilden. Die Zunahme an zerfallenen Molekeln im Punkte E_2 betrage $^1/_4\,\%$. Es ist also das Verhältnis der beiden Molekelgattungen

$$\text{in } E_1 = \frac{99^3/_4}{^1/_4} = 399, \quad \text{in } E_2 = \frac{99^1/_2}{^1/_2} = 199.$$

Bei etwas fortgeschrittener Dissociation setze sich die Gesamtzahl der Molekeln in E_1 aus 95 % Molekeln M und 5 % Molekeln N zusammen. Die Zunahme an Molekeln N in E_2 betrage wieder nur $^1/_4\,\%$. Das Verhältnis beider Molekelgattungen ist:

$$\text{in } E_1 = \frac{95}{5} = 19, \text{ in } E_2 = \frac{94^1/_4}{5^1/_4} = 18{\cdot}05.$$

Der Quotient aus der Zahl der zerfallenen und derjenigen der unzerfallenen Molekeln auf der Kurvenstrecke $E_1 E_2$ müsste also im letzten Falle, wenn nur eine sehr geringe Vermehrung der Zersetzungsprodukte stattfindet, beinahe gleich bleiben (19 und 18·05), während er im Anfangsstadium der Dissociation sehr verschiedene Werte annimmt (399 und 199).

Wendet man diese Betrachtungen auf die vorliegende Isotherme an, so ergibt sich, dass die schwache Senkung derselben zwischen den Drucken von 550—200 mm durch die umkehrbare Gleichung $S_8 \rightleftarrows 4 S_2$ nicht erklärt werden kann. Die langsame Abnahme der reduzierten Dichte längs des fast horizontalen Kurventeils würde bei dieser Reaktion wegen der geringen Masse, welche die Spaltungsstücke im Vergleich zu den unzersetzten Molekeln haben, eine sehr geringe Zunahme der Dissociation bedeuten. Nach den vorausgegangenen Ausführungen müsste demnach der Quotient aus den Molekelzahlen S_8 und S_2 rechts von 200 mm Druck nahezu konstant sein. Dies ist aber unmöglich.

Der Partialdruck der Molekeln S_8 in E_1 sei Π_1, in E_2 Π_2,

„ „ „ „ S_2 „ „ „ p_1 „ „ p_2.

Der Gesamtdruck in E_1 sei 500 mm, in E_2 250 mm (Fig. 1). Die Gleichgewichtskonstante sei $\mathfrak{K}$. Dann ist nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{p_1^4}{\Pi_1} = \frac{p_2^4}{\Pi_2} = \mathfrak{K}.$$

Nun soll das Verhältnis der Molekelzahlen S_8 und S_2 in E_1 und E_2 nahezu dasselbe sein. Wie die Molekelzahlen verhalten sich aber die Drucke. Also wäre, wenn man den Quotienten $\frac{\Pi_1}{p_1}$ durch q bezeichnet, der Quotient $\frac{\Pi_2}{p_2}$ nahezu gleich q. Hieraus folgt für $\Pi_1 + p_1$ und $\Pi_2 + p_2$, die Gesamtdrucke in E_1 und E_2:

$\Pi_1 + p_1 = p_1(1+q)$ und angenähert: $\Pi_2 + p_2 = p_2(1+q)$,

und da der Gesamtdruck in E_1 doppelt so gross ist als in E_2, so ergibt sich, dass p_1 fast gleich $2p_2$ ist. Ebenso muss Π_1 fast gleich $2\Pi_2$ sein; denn der Proportion $\frac{\Pi_1}{p_1} = \frac{\Pi_2}{p_2}$ kann man die Form geben: $\frac{\Pi_1}{\Pi_2} = \frac{p_1}{p_2}$. Setzt man für Π_1 und p_1 die von ihnen wenig verschiedenen Werte $2\Pi_2$ und $2p_2$ ein, so folgt, dass $\frac{p_1^4}{\Pi_1}$ beinahe gleich ist $\frac{(2p_2)^4}{2\Pi_2}$, d. h. $8\frac{p_2^4}{\Pi_2}$. Dies steht aber im Widerspruch mit der Gleichung:

$$\frac{p_1^4}{\Pi_1} = \frac{p_2^4}{\Pi_2} = \mathfrak{K}.$$

Die Annahme der Reaktion $S_8 = 2S_4$ führt zu keinem bessern Ergebnis als die Reaktion $S_8 = 4S_2$. Die Rechnung ergibt Werte der Dissociationskonstante, die völlig miteinander im Widerspruche stehen. Dass sich die Versuchsresultate durch eine einzelne Reaktion sollten interpretieren lassen, ist überhaupt wegen des sehr verschiedenen Charakters der rechts und links von 200 mm Druck liegenden Kurventeile durchaus unwahrscheinlich. Die langsame Senkung in dem rechten Abschnitt würde einen kleinen Wert der Gleichgewichtskonstante erfordern, der schnelle Fall des linken Teiles liesse sich nur durch einen grössern Wert derselben erklären.

Auch die Kombination der drei Molekularstufen S_8, S_4 und S_2 führt, wie zu erwarten, zu keiner Deutung der Isotherme. Benutzt man zu der Rechnung den Ansatz für die zwei Reaktionen $S_8 = 2S_4$ und $S_4 = 2S_2$, so ergibt sich ein illusorisches Resultat, indem man für die eine der Reaktionskonstanten einen negativen Wert findet.

Unter diesen Umständen wird man von selbst dazu geführt, zu den obigen drei Molekulargattungen noch S_6 hinzuzunehmen. In der Tat lässt sich die Rechnung in befriedigender Weise durchführen, wenn man die vier Stufen S_8, S_6, S_4, S_2 als nebeneinander bestehend voraussetzt.

Die Annahme des Atomkomplexes S_6 ist schon durch die Kurvengestalt von vornherein nahe gelegt. Das Auftreten dieser Molekeln ist geeignet, den fast horizontalen Verlauf eines Teils der Isotherme verständlich zu machen. Solange unter den Dissociationsprodukten der Molekeln S_8 die Molekeln S_6 gegenüber S_4 und S_2 vorherrschen, wird die Dichte mit fallendem Drucke verhältnismässig langsam sinken, da bei gleichem Drucke in einem mit Molekeln S_6 erfüllten Raum die anderthalbfache, respektive dreifache Masse vorhanden ist, als wenn es sich um S_4 und S_2 handelt. In dem stark abfallenden Kurvenabschnitt tritt dann unter den Zersetzungsprodukten S_6 gegen S_4 und S_2 mehr zurück, und schliesslich überwiegen die Molekeln S_2. Das Verhältnis der Molekelmengen S_8, S_6, S_4, S_2 zu einander wird in den verschiedenen Stadien gemäss dem Massenwirkungsgesetz durch die Reaktionskonstanten bestimmt.

Zu bemerken ist, dass bei der Annahme von S_6 als einziger Molekularstufe zwischen S_8 und S_2, also bei der Kombination der Reaktionen $S_8 = S_6 + S_2$ und $S_6 = 3S_2$ sich in ähnlicher Weise ein illusorisches Resultat ergibt, wie bei der einzigen Zwischenstufe S_4. Die Rechnung führt, wenn man den Ansatz für diese drei Molekelgattungen macht, zu einer negativen Reaktionskonstante.

Um ein Gleichgewicht zwischen vier verschiedenen, gleichzeitig auftretenden Molekeln zu fixieren, sind drei Gleichungen erforderlich. Für die folgende Rechnung sind die drei Gleichungen:

$$S_8 = 2S_4, \qquad S_8 + S_4 = 2S_6, \qquad S_4 = 2S_2$$

benutzt worden.

Ob die vier Molekularstufen durch diese Reaktionen oder durch andere verknüpft werden, ist für unsere Entwicklungen unerheblich. Die mannigfachen andern Gleichungen, welche zwischen den obigen Molekeln aufgestellt werden können, wie $S_8 = S_6 + S_2$, $S_6 = S_4 + S_2$, $S_6 = 3S_2$, $S_8 = 4S_2$, $3S_8 = 4S_6$ u. s. w. lassen sich auf die obigen reduzieren. Eine bestimmte Angabe, welche von diesen Reaktionen tatsächlich stattfinden, ist bekanntlich nicht möglich[1]). Von den benutzten obigen drei Gleichungen gibt die erste und die letzte den einfachsten Abbau der Molekeln S_8 über S_4 zu S_2. Die Reaktion $S_8 + S_4 = 2S_6$ bietet vor andern, die S_6 enthalten in formaler Beziehung den Vorteil, dass sie auf beiden Seiten der Gleichung dieselbe Molekelzahl aufweist, also unabhängig vom Drucke ist.

Für die Reaktionen $S_8 = 2S_4$, $S_8 + S_4 = 2S_6$, $S_4 = 2S_2$ folgen aus dem Massenwirkungsgesetz, wenn man mit H, P, π, p die Partialdrucke von S_8, S_6, S_4, S_2 bezeichnet, die Gleichungen:

$$\pi^2 = H.H, \tag{1}$$

$$P^2 = I.H.\pi, \tag{2}$$

$$p^2 = K.\pi, \tag{3}$$

in denen H, I, K die Gleichgewichtskonstanten bei der Versuchstemperatur von 448° bedeuten. Die nachstehenden Rechnungen ergeben für diese Konstanten die folgenden Werte:

$$H = 0{\cdot}0017 = {}^1/_{600}$$
$$I = 0{\cdot}625 = {}^5/_8$$
$$K = 0{\cdot}007 = {}^1/_{140}.$$

Die mit Hilfe dieser Konstanten berechneten Gesamtdichten zeigen eine genügende Übereinstimmung mit sämtlichen beobachteten Werten. Weniger gut stimmen nur die beiden letzten Versuche (31) und (32), bei denen gröbere Versuchsfehler anzunehmen sind.

Da, wie in der Einleitung erwähnt, die Dichtebestimmungen nicht fehlerfrei sind, können die mitgeteilten Zahlen für die Konstanten keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit erheben. Der Grössenordnung nach werden die drei voneinander sehr verschiedenen Werte jedoch als richtig anzusehen sein. Die auf Grund der Beobachtungen konstruierte

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, loc. cit.

Kurve ist so eigentümlich gestaltet, dass eine befriedigende Annäherung an die mit Hilfe der Konstanten H, I, K ermittelte Isotherme sonst kaum zu erwarten wäre.

Zu den Gleichungen (1) bis (3) treten die bekannten Relationen zwischen den Partialdrucken und den Partialdichten, wie sie aus der Zustandsgleichung folgen. Nachdem für den Gesamtdruck und die Gesamtdichte die aus der Beobachtung folgenden Werte eingeführt sind, werden die Partialdrucke eliminiert. Man erhält dann für die gesuchten Konstanten ein Gleichungssystem, das von hohem Grade ist, das sich aber durch angenäherte Rechnung auflösen lässt.

Die Gesamtdichte des Gemisches der Schwefelmolekeln, wie sie bei dem Versuch vorhanden war, bezogen auf Luft von 0° und 760 mm Druck, werde durch Δ bezeichnet, der in Atmosphären angegebene Gesamtdruck des Gemisches durch A. Der beobachtete Druck B unserer Tabelle auf Seite 735 ist in Millimetern Quecksilberhöhe angegeben. Bei der Umrechnung von B auf A hat man den Druck der Luftblase, deren Volumen v genannt wurde, abzuziehen. Unter V wurde in der Tabelle das Gesamtvolumen des Apparats bei Zimmertemperatur, unter s das Gewicht des Schwefels verstanden. Nennt man V_1 das Gesamtvolumen, wie es bei dem Versuche vorhanden war, so hat man, da die Versuchstemperatur um 430° höher als die Zimmertemperatur war, bei einem Ausdehnungskoeffizienten von $0{\cdot}85.10^{-5}$:

$$V_1 = (1 + 3.430.0{\cdot}85.10^{-5}).V = 1{\cdot}011.V.$$

Die Dichtigkeit des Gasgemisches, bezogen auf Wasser, würde also $\frac{s}{V_1} = \frac{s}{1{\cdot}011.V}$ sein und, da bei 0° das Wasser 773 mal schwerer als Luft bei Atmosphärendruck ist, so wird:

$$\Delta = \frac{773}{1{\cdot}011} \cdot \frac{s}{V} = 765 \cdot \frac{s}{V}.$$

Das Gewicht der Luftblase beträgt $\frac{v}{820}$ g, da ein ccm Luft bei Zimmertemperatur (18°)[1]) und 760 mm Druck $\frac{1}{820}$ g wiegt. Nun liefert 1 g Luft, die sich bei 448° im Volumen V_1 befindet, nach der Zustandsgleichung (angewandt auf die beiden Bestandteile der Luft) den

[1]) Die Genauigkeit der Bestimmungen ist nicht gross genug, dass der Fehler, der hier durch die Annahme stets gleicher Zimmertemperatur beim Messen der Luftblase bedingt wird, in Betracht kommen könnte.

Druck $\frac{2054}{V_1}$ Atmosphären, so dass auf $\frac{v}{820}$ g der Druck $\frac{v}{820} \cdot \frac{2054}{V_1}$ $= 2{\cdot}51 . \frac{v}{V_1}$ Atmosphären kommt. Hiernach ist:

$$A = \frac{B}{760} - 2{\cdot}51 . \frac{v}{V_1} = \frac{B}{760} - 2{\cdot}48 . \frac{v}{V} .$$

Die folgende Tabelle enthält die Werte von Δ und A für die einzelnen Versuche.

Nr.	A	Δ	Nr.	A	Δ
1	0·0137	0·0252	17 (16)	0·1019	0·2904
2	0·0150	0·0302	18 (17)	0·1064	0·3121
3	0·0181	0·0377	19	0·1153	0·3222
4	0·0227	0·0461	20	0·1196	0·3343
5	0·0245	0·0561	21	0·1296	0·3730
6	0·0268	0·0615	22	0·1434	0·4247
7	0·0313	0·0774	23 (24)	0·2648	0·7934
8	0·0346	0·0828	24 (23)	0·2655	0·7861
9	0·0369	0·0869	25	0·3368	0·9990
10	0·0483	0·1199	26	0·4007	1·2323
11	0·0574	0·1558	27	0·4242	1·2644
12	0·0588	0·1609	28	0·5225	1·5842
13	0·0799	0·2189	29	0·5955	1·8454
14 (15)	0·0872	0·2455	30	0·5966	1·8271
15 (14)	0·0896	0·2425			
16 (18)	0·0983	0·2774			

In dieser nach den Drucken A geordneten Tabelle ist bei einigen Versuchen die Reihenfolge eine andere, wie in der nach B geordneten Tabelle auf Seite 735. Es ist diese neue Anordnung insofern zweckmässiger, als für die Dichte der Druck A massgebend ist. Die in Klammern gesetzten Zahlen in Kolumne 1 und 4 geben die Nummern der betreffenden Versuche in der frühern Tabelle an.

Es seien Δ, L, λ, l die Partialdichten von S_8, S_6, S_4, S_2, welche, wie Δ, auf Luft bezogen werden, so dass:

$$\Delta + L + \lambda + l = \Delta \qquad (4)$$

ist. Analog ist der Gesamtdruck A mit den Partialdrucken Π, P, π, p durch die Gleichung:

$$\Pi + P + \pi + p = A \qquad (5)$$

verbunden. Um Δ, L, λ, l durch Π, P, π, p auszudrücken, benutzt man die Zustandsgleichung:

$$\mathfrak{P} . \mathfrak{V} = n . 82\,1 . T,$$

wo der Druck $\mathfrak{P}$ in Atmosphären, das Volumen $\mathfrak{V}$ in Kubikzentimetern angegeben ist. Statt der Grösse n, welche die Zahl der Molekeln bezeichnet, kann man den Quotienten $\frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{G}}$ setzen, in dem $\mathfrak{M}$ das Gewicht

des in $\mathfrak{V}$ vorhandenen Gases, $\mathfrak{G}$ das Molekulargewicht bedeutet. Da $\frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{V}}$ die Dichtigkeit des Gases, bezogen auf Wasser, also $773 \cdot \frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{V}}$ die auf Luft von 0° und 760 mm Druck bezogene Dichtigkeit δ desselben angibt, so besteht die Gleichung:

$$\mathfrak{P} = \frac{\delta}{773} \cdot 82{\cdot}1 \cdot \frac{T}{\mathfrak{G}}.$$

Für T ist, da die Versuche bei 448° angestellt wurden, der Wert $448 + 273 = 721$ zu setzen. Das Molekulargewicht $\mathfrak{G}$ hat, wenn die Zustandsgleichung successiv auf die vier Molekularstufen S_8, S_6, S_4, S_2 angewendet wird, die Werte: 4.64, 3.64, 2.64 und 64.

Da $\frac{82{\cdot}1.721}{773.64} = 1{\cdot}196$ ist, so erhält man, wenn für $\mathfrak{P}$ die Werte Π, P, π, p und für δ die Werte Δ, L, λ, l substituiert werden, die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} 4\Pi &= 1{\cdot}196 \,.\, \Delta & 3P &= 1{\cdot}196 \,.\, L \\ 2\pi &= 1{\cdot}196 \,.\, \lambda & p &= 1{\cdot}196 \,.\, l \end{aligned}\right\}. \qquad (6)$$

Infolge hiervon geht die Gleichung (4), wenn man sie mit 1·196 multipliziert, über in die Gleichung:

$$4\Pi + 3P + 2\pi + p = 1{\cdot}196 \,.\, \Delta. \qquad (7)$$

Schafft man aus den Gleichungen (5) und (7) einmal p und einmal P fort, so ergeben sich die Beziehungen:

$$3\Pi + 2P + \pi = \beta, \qquad (8)$$

$$\Pi - \pi - 2p = \gamma, \qquad (9)$$

wo β und γ die Werte:

$$\beta = 1{\cdot}196\,\Delta - A, \qquad \gamma = 1{\cdot}196\,\Delta - 3A \qquad (10)$$

bedeuten.

Mit Hilfe der Gleichungen (1) bis (3), die aus dem Massenwirkungsgesetz folgen, lassen sich von den Partialdrucken Π, P, π, p drei durch den vierten ausdrücken. Indem man Π beibehält, wird:

$$\left.\begin{aligned} P &= H^{1/4} \,.\, I^{1/2} \,.\, \Pi^{3/4} \\ \pi &= H^{1/2} \,.\, \Pi^{1/2} \\ p &= H^{1/4} \,.\, K^{1/4} \,.\, \Pi^{1/4} \end{aligned}\right\}. \qquad (11)$$

Werden diese Werte in (8) und (9) eingesetzt, so entstehen zwei Gleichungen, in denen ausser den Reaktionskonstanten H, I, K, nur Π unbekannt ist. Durch Kombination dieser zwei Gleichungen erhält man, wenn man Π eliminiert, eine Beziehung zwischen H, I, K und den Beobachtungsgrössen eines Versuchs. Hieraus ergeben sich, indem für Δ und A nacheinander die bei drei Versuchen beobachteten Grössen substituiert werden, die drei zur Bestimmung von H, I, K erforderlichen Gleichungen.

Die Durchführung dieser Rechnung, bei welcher Gleichungen sehr hohen Grades auftreten, würde kaum möglich sein, wenn nicht die besondere Natur der Versuchsresultate eine passende Näherungsmethode gestattete, auf die ich von mathematischer Seite aufmerksam gemacht wurde.

Die Dissociation schreitet, wie die Isotherme zeigt, mit abnehmendem Drucke verhältnismässig langsam fort, so dass, wenn man von dem stark abfallenden Kurventeile absieht, die unzersetzten Molekeln S_8 überwiegen. Bei den Versuchen mit mehr als 200 mm Druck (Nr. 23—32) entspricht die gefundene reduzierte Dichte einem Molekulargewicht, welches das von S_7 noch übersteigt (vergl. Fig. 1). Für diese Versuche darf man daher annehmen, dass auf der linken Seite der durch 3 dividierten Gleichung (8):

$$\Pi + {}^2/_3 P + {}^1/_3 \pi = \frac{\beta}{3}$$

der erste Summandus Π erheblicher ist, als ${}^2/_3 P + {}^1/_3 \pi$, dass also Π mehr als die Hälfte von $\frac{\beta}{3}$ beträgt.

Hieraus folgt, dass, wenn man die Unbekannte Π mit einer neuen Unbekannten ε durch die Gleichung:

$$\Pi = \frac{\beta}{3}(1 - \varepsilon) \tag{12}$$

verbindet, $1 - \varepsilon$ grösser als ${}^1/_2$, also ε kleiner als ${}^1/_2$ ist. In der nachstehenden Rechnung ist ausser zwei Versuchen, welche zu Drucken von 458 und 204 mm gehören, der Versuch 13 benutzt worden, bei dem der Druck 64 mm, die reduzierte Dichte 7·28 beträgt. Die letztere Dichte entspricht einem Molekulargewicht, welches zwischen S_6 und S_7 liegt. Da der Fortschritt der Dissociation mit abnehmendem Drucke die leichtern Moleküle S_4 und S_2 vermehrt, so müsste der Unterschied der Dichten zwischen Versuch 13 und den Versuchen 23—32 grösser sein, wenn nicht bei dem Versuch 13 die Molekeln S_8 noch überwiegen würden.

Setzt man den in (12) angegebenen Ausdruck $\frac{\beta}{3}(1 - \varepsilon)$ an Stelle von Π in (11) ein, so wird:

$$\left.\begin{aligned} P &= H^{1/4} \cdot I^{1/2} \cdot \left(\frac{\beta}{3}\right)^{3/4} \cdot (1-\varepsilon)^{3/4} \\ \pi &= H^{1/2} \cdot \left(\frac{\beta}{3}\right)^{1/2} \cdot (1-\varepsilon)^{1/2} \\ p &= H^{1/4} \cdot K^{1/2} \left(\frac{\beta}{3}\right)^{1/4} \cdot (1-\varepsilon)^{1/4} \end{aligned}\right\} \cdot \tag{13}$$

Auf die Potenzen von $1-\varepsilon$ wird der binomische Satz:

$$(1-\varepsilon)^r = 1 - \frac{r}{1}\cdot\varepsilon + \frac{r(r-1)}{1.2}\cdot\varepsilon^2 - \frac{r.(r-1).(r-2)}{1.2.3}\cdot\varepsilon^3 + \ldots$$

angewendet, aus dem für $r = {}^3/_4$, $r = {}^1/_2$ und $r = {}^1/_4$ die Gleichungen:

$$(1-\varepsilon)^{3/4} = 1 - {}^3/_4\,\varepsilon - {}^3/_{32}\,\varepsilon^2 - {}^5/_{128}\,\varepsilon^3 - \ldots$$
$$(1-\varepsilon)^{1/2} = 1 - {}^1/_2\,\varepsilon - {}^1/_8\,\varepsilon^2 - {}^1/_{16}\,\varepsilon^3 - \ldots$$
$$(1-\varepsilon)^{1/4} = 1 - {}^1/_4\,\varepsilon - {}^3/_{32}\,\varepsilon^2 - {}^7/_{128}\,\varepsilon^3 - \ldots$$

entstehen. Man behält nun für die angenäherte Rechnung nur die erste Potenz von ε auf der rechten Seite dieser Gleichungen bei. Man ersetzt also:

$(1-\varepsilon)^{3/4}$ durch $1 - {}^3/_4\,\varepsilon$
$(1-\varepsilon)^{1/2}$ durch $1 - {}^1/_2\,\varepsilon$
$(1-\varepsilon)^{1/4}$ durch $1 - {}^1/_4\,\varepsilon$.

Der hierdurch bedingte Fehler ist nicht sehr erheblich. Die mit ε^2 multiplizierten Summanden ${}^3/_{32}\,\varepsilon^2$ und ${}^1/_8\,\varepsilon^2$ gehen für $\varepsilon = {}^1/_2$ in 0·023 und 0·031 über, und die folgenden Potenzen geben noch weit geringere Werte. Neben der Zahl 1, mit der die obigen Entwicklungen beginnen, sind dies kleine Beträge. Ausserdem kann der Wert ${}^1/_2$ als Maximalwert von ε angesehen werden, während ε jedenfalls für die Versuche 23—32 bedeutend kleiner ist.

Auf diese Weise erhält man aus (13) für P, π, p die angenäherten Werte:

$$P = H^{1/4}.I^{1/2}.\left(\frac{\beta}{3}\right)^{3/4}.(1 - {}^3/_4.\varepsilon)$$

$$\pi = H^{1/2}.\left(\frac{\beta}{3}\right)^{1/2}.(1 - {}^1/_2.\varepsilon)$$

$$p = H^{1/4}.K^{1/2}.\left(\frac{\beta}{3}\right)^{1/4}.(1 - {}^1/_4.\varepsilon)$$

oder, wenn man durch h, i, k die Konstanten:

$$h = \sqrt{\frac{H}{3}}, \quad i = \sqrt{I}\cdot\sqrt[4]{\frac{H}{27}}, \quad k = \sqrt{K}\cdot\sqrt[4]{\frac{H}{3}} \tag{14}$$

bezeichnet:

$$\left.\begin{aligned} P &= i\,.\,\beta^{3/4}.(1 - {}^3/_4.\varepsilon) \\ \pi &= h\,.\,\beta^{1/2}.(1 - {}^1/_2.\varepsilon) \\ p &= k\,.\,\beta^{1/4}.(1 - {}^1/_4.\varepsilon). \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

In der folgenden Rechnung werden zunächst die Grössen h, i, k bestimmt, aus denen sich dann die Reaktionskonstanten H, I, K ergeben.

Substituiert man in die Gleichungen (8) und (9) für H den Ausdruck (12) und für P, π, p die angenäherten Werte (15), welche ε nur

in der ersten Potenz enthalten, so entstehen die Gleichungen:

$$\varepsilon = \frac{2h + 4i\beta^{1/4}}{h + 2\beta^{1/2} + 3i\beta^{1/4}},$$

und:

$$\varepsilon = 2.\frac{\beta - 3\gamma - 3h\beta^{1/2} - 6k\beta^{1/4}}{2\beta - 3h\beta^{1/2} - 3k\beta^{1/4}}.$$

Indem man diese zwei Ausdrücke für ε einander gleich setzt, erhält man die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned}(7\beta + 3\gamma).h + \beta^{1/4}(\beta + 9\gamma).i + 12\beta^{3/4}.k + 3\beta^{3/4}.h.i + 3\beta^{1/4}.h.k \\ + 12\beta^{1/2}.i.k = 2\beta^{1/2}(\beta - 3\gamma)\end{aligned}\right\}, \quad (16)$$

welche die gesuchte Beziehung zwischen den Dissociationskonstanten und den beobachteten Grössen darstellt.

Man hat, um h, i, k zu finden, die Gleichung (16) für drei Versuche zu benutzen. Als einer derselben ist, wie bereits erwähnt, der Versuch 13 gewählt worden. Unter den Bestimmungen, welche zu dem beinahe horizontal verlaufenden Teile der Kurve gehören, sind einerseits die Versuche 23 und 24, anderseits die Versuche 29 und 30 bei fast genau gleichem Drucke ausgeführt worden. Nimmt man die zu diesen Versuchspaaren gehörigen Mittelwerte, so ergeben sich für β und γ nach (10) die Zahlen:

bei Versuch 29/30: $\beta = 1{\cdot}599$, $\gamma = 0{\cdot}407$;
bei Versuch 23/24: $\beta = 0{\cdot}679$, $\gamma = 0{\cdot}149$;
bei Versuch 13: $\beta = 0{\cdot}182$, $\gamma = 0{\cdot}022$.

Für diese Werte von β und γ entstehen aus der Gleichung (16), wenn man sie nach k auflöst, die folgenden drei Gleichungen:

$$k = \frac{0{\cdot}956 - 12{\cdot}414.h - 5{\cdot}917.i - 4{\cdot}266.h.i}{17{\cdot}064 + 3{\cdot}372.h + 15{\cdot}174.i}, \quad (17)$$

$$k = \frac{0{\cdot}382 - 5{\cdot}200.h - 1{\cdot}834.i - 2{\cdot}244.h.i}{8{\cdot}976 + 2{\cdot}724.h + 9{\cdot}888.i}, \quad (18)$$

$$k = \frac{0{\cdot}099 - 1{\cdot}340.h - 0{\cdot}248.i - 0{\cdot}837.h.i}{3{\cdot}344 + 1{\cdot}959.h + 5{\cdot}119.i}. \quad (19)$$

Bevor die Gleichungen (17), (18), (19) weiter behandelt werden, möge bemerkt sein, dass man aus (17) durch Auflösung nach h die Gleichung:

$$h = \frac{0{\cdot}956 - 5{\cdot}917.i - 17{\cdot}064.k - 15{\cdot}174.k.i}{12{\cdot}414 + 4{\cdot}266.i + 3{\cdot}372.k}$$

gewinnt. Lässt man in Zähler und Nenner die von i und k abhängigen Summanden fort, so wird hierdurch der Zähler vergrössert, der Nenner verkleinert, wie sich aus dem Vorzeichen der fortgelassenen Glieder er-

gibt. Demnach ist h kleiner als $\frac{0{\cdot}956}{12{\cdot}414}$, d. h. kleiner als 0·077; hieraus folgt, dass h^2 kleiner als 0·006, h^3 kleiner als 0·0004 und h^4 kleiner als 0·00003 ist.

Indem man einerseits (17) und 18), anderseits (17) und (19) kombiniert, ergeben sich die nur h und i enthaltenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}(1+0{\cdot}265h).i^2+(0{\cdot}592+1{\cdot}753h+0{\cdot}136h^2)i\\ =0{\cdot}067-0{\cdot}697h-0{\cdot}531h^2\end{aligned}\right\} \quad (20)$$

und:

$$\left.\begin{aligned}(1+0{\cdot}463h).i^2+(0{\cdot}422+2{\cdot}349h+0{\cdot}306h^2).i\\ =0{\cdot}056-0{\cdot}704h-0{\cdot}944h^2\end{aligned}\right\}. \quad (21)$$

Bei Auflösung dieser quadratischen Gleichungen nach i sind Summanden, bei welchen h^3 oder h^4 mit echten Brüchen multipliziert waren, neben der Zahl 1 vernachlässigt worden.

Aus (20) erhält man dann für i den Ausdruck:

$$i=-\frac{0{\cdot}296+0{\cdot}876h+0{\cdot}068h^2}{1+0{\cdot}265h}\pm\frac{\sqrt{0{\cdot}155}.\sqrt{1-1{\cdot}034h-0{\cdot}595h^2}}{1+0{\cdot}265h}.$$

Es muss das positive Vorzeichen der Quadratwurzel genommen werden, da i positiv, der erste Summandus der rechten Seite dagegen negativ ist. Bezeichnet man $1{\cdot}034h+0{\cdot}595h^2$ durch ϱ, so besteht nach dem binomischen Satze die Entwicklung (vergl. oben):

$$\sqrt{1-(1{\cdot}034+0{\cdot}595h^2)}=(1-\varrho)^{1/2}=1-{}^1/_2\varrho-{}^1/_8\varrho^2-{}^1/_{16}\varrho^3\ldots\ldots$$

Ferner ist nach bekannter Formel:

$$\frac{1}{1+0{\cdot}265h}=1-0{\cdot}265h+(0{\cdot}265h)^2-(0{\cdot}265h)^3\ldots\ldots$$

Werden in diesen Entwicklungen wie oben die Potenzen h^3 und h^4 vernachlässigt, so findet man für i den Ausdruck:

$$i=0{\cdot}098-1{\cdot}105.h+0{\cdot}056.h^2. \quad (22)$$

In analoger Weise folgt aus (21) die Gleichung:

$$i=0{\cdot}107-1{\cdot}510.h+0{\cdot}709h^2. \quad (23)$$

Durch Gleichsetzung dieser beiden Werte von i gewinnt man für h die quadratische Gleichung:

$$h^2-0{\cdot}0620h=-0{\cdot}014,$$

aus der $h=0{\cdot}310\pm\sqrt{0{\cdot}082}=0{\cdot}310\pm0{\cdot}286$ folgt.

Es muss hier das negative Vorzeichen der Quadratwurzel angewendet werden, da, wie bewiesen, h kleiner als 0·077 ist. Auf diese Weise findet man: $h=0{\cdot}024$.

Für i ergibt sich nun aus (22) oder (23) der Wert:

$$i=0{\cdot}071,$$

und wegen (17), (18), (19) ist:

$$k = 0{\cdot}013.$$

Für H folgt aus (14) der Wert:

$$H = 3h^2 = 0{\cdot}0017 = \frac{1}{600}.$$

Ferner ist nach (14):

$$i^2 = J.\sqrt{\frac{H}{27}} = \frac{J}{3}.\sqrt{\frac{H}{3}} = \frac{J.h}{3},$$

$$k^2 = K.\sqrt{\frac{H}{3}} = K.h,$$

also:

$$J = \frac{3i^2}{h} = 0{\cdot}625 = \frac{5}{8},$$

$$K = \frac{k^2}{h} = 0{\cdot}007 = \frac{1}{140}.$$

Es sind, indem diese Werte der Gleichgewichtskonstanten H, I, K zu Grunde gelegt wurden, für die einzelnen Versuche die Partialdrucke Π, P, π, p berechnet worden. Für einen gegebenen Gesamtdruck A sind, wenn man die Konstanten H, I, K kennt, die Drucke Π, P, π, p völlig bestimmt, und wegen Gleichung (7) auch die Gesamtdichte Δ. Die Rechnung liefert also für jeden Wert von A den zugehörigen Wert von Δ. Der Vergleich der berechneten Gesamtdichte mit der beobachteten zeigt an, bis zu welchem Grade die benutzten Werte der Reaktionskonstanten H, I, K für genau gelten können. Die beiden Werte von Δ finden sich in der Tabelle auf Seite 749. Die Unterschiede zwischen ihnen sind bei den meisten Versuchen gering. Das Gesamtresultat wird daher als ein befriedigendes angesehen werden dürfen.

In Bezug auf die Methode, nach der für ein gegebenes A die Grössen Π, P, π, p ermittelt wurden, ist zu bemerken, dass die Gleichung (8):

$$\Pi + {}^2/_3 P + {}^1/_3 \pi = \frac{\beta}{3},$$

auf welche im Vorhergehenden das Prinzip der Näherungsrechnung gegründet wurde, auch hier mit Vorteil für den ersten Ansatz benutzt werden kann.

Es wurde ausgeführt, dass, namentlich für die oberhalb 200 mm liegenden Drucke, die Grösse Π den Hauptteil von $\frac{\beta}{3}$ ausmacht. Bei jedem Versuche wurde nun für Π zunächst eine etwas kleinere Zahl als $\frac{\beta}{3}$ angenommen. Für dieses willkürlich gewählte Π bestimmte man

mit Hilfe der Gleichungen (11) die Grössen P, π, p. Die Summe der so erhaltenen Partialdrucke wurde mit dem zum Versuche gehörigen Gesamtdruck A verglichen, wobei sich selbstverständlich eine grössere oder kleinere Differenz ergab. Durch einfache Korrektionsrechnung liessen sich dann diese angenäherten Werte für Π, P, π, p leicht so abändern, dass eine genaue Übereinstimmung des berechneten mit dem beobachteten Gesamtdrucke erzielt wurde.

In der nachstehenden Tabelle sind die Partialdrucke Π, P, π, p (in Atmosphären) in Kolumne 4—7, der (beobachtete) Gesamtdruck A, der gleich ihrer Summe ist, in Kolumne 3 in Atmosphären, in Kolumne 2 in Millimetern angegeben. Die hieraus berechnete Gesamtdichte Δ steht in Kolumne 8, die beobachtete in Kolumne 9, die Differenz in Kolumne 10.

Nr. des Versuchs[1])	Gesamtdruck A		Partialdrucke in Atmosphären				Gesamtdichte (nicht reduziert)		
	in mm	in Atmosph.	von S_8 Π	von S_6 P	von S_4 π	von S_2 p	berechn.	beob.	Differenz
1	10·4	0·0137	0·0040	0·0026	0·0027	0·0044	0·0281	0·0252	— 0·0029
2	11·4	0·0150	0·0047	0·0029	0·0029	0·0045	0·0316	0·0302	— 0·0014
3	14·0	0·0181	0·0064	0·0036	0·0033	0·0048	0·0399	0·0377	— 0·0022
4	17·2	0·0227	0·0089	0·0046	0·0039	0·0053	0·0522	0·0461	— 0·0061
5	18·6	0·0245	0·0100	0·0051	0·0041	0·0053	0·0575	0·0561	— 0·0014
6	20·3	0·0268	0·0113	0·0055	0·0044	0·0056	0·0636	0·0615	— 0·0021
7	23·8	0·0313	0·0140	0·0065	0·0049	0·0059	0·0763	0·0774	+ 0·0011
8	26·3	0·0346	0·0161	0·0073	0·0052	0·0060	0·0859	0·0828	— 0·0031
9	28·0	0·0369	0·0175	0·0077	0·0055	0·0062	0·0922	0·0869	— 0·0053
10	36·7	0·0483	0·0250	0·0101	0·0065	0·0067	0·1254	0·1199	— 0·0055
11	43·6	0·0574	0·0311	0·0119	0·0073	0·0071	0·1520	0·1558	+ 0·0038
12	44·6	0·0588	0·0321	0·0121	0·0074	0·0072	0·1561	0·1609	+ 0·0048
13	60·7	0·0799	0·0469	0·0162	0·0089	0·0079	0·2190	0·2189	— 0·0001
14 (15)	66·2	0·0872	0·0522	0·0175	0·0094	0·0081	0·2410	0·2455	+ 0·0045
15 (14)	68·1	0·0896	0·0538	0·0180	0·0096	0·0082	0·2481	0·2425	— 0·0056
16 (18)	74·7	0·0983	0·0602	0·0196	0·0101	0·0084	0·2744	0·2774	+ 0·0030
17 (16)	77·4	0·1019	0·0629	0·0202	0·0103	0·0085	0·2854	0·2904	+ 0·0050
18 (17)	80·8	0·1064	0·0662	0·0210	0·0106	0·0086	0·2990	0·3121	+ 0·0131
19	87·6	0·1153	0·0728	0·0226	0·0111	0·0088	0·3261	0·3222	— 0·0039
20	90·8	0·1196	0·0761	0·0232	0·0114	0·0089	0·3392	0·3343	— 0·0049
21	98·5	0·1296	0·0836	0·0250	0·0119	0·0091	0·3698	0·3730	+ 0·0032
22	109·0	0·1434	0·0941	0·0273	0·0126	0·0094	0·4121	0·4247	+ 0·0124
23 (24)	201·2	0·2648	0·1896	0·0461	0·0179	0·0112	0·7891	0·7934	+ 0·0043
24 (23)	201·7	0·2655	0·1902	0·0462	0·0179	0·0112	0·7913	0·7861	— 0·0052
25	255·9	0·3368	0·2479	0·0564	0·0205	0·0120	1·0149	0·9990	— 0·0159
26	304·5	0·4007	0·3004	0·0651	0·0226	0·0126	1·2163	1·2323	+ 0·0160
27	322·4	0·4242	0·3198	0·0683	0·0233	0·0128	1·2906	1·2611	— 0·0295
28	397·1	0·5225	0·4019	0·0817	0·0261	0·0135	1·6023	1·5842	— 0·0181
29	452·5	0·5955	0·4633	0·0901	0·0281	0·0140	1·8342	1·8435	+ 0·0093
30	453·4	0·5966	0·4642	0·0903	0·0281	0·0140	1·8377	1·8271	— 0·0106

[1]) Vergl. die Bemerkung auf Seite 742 zu der Tabelle für die Werte von A und Δ.

Für die reduzierte Dichte D ergibt sich, wenn man die berechneten Werte von Δ benutzt, die nachstehende Kurve, in der die aus der Beobachtung folgenden Werte wieder durch Kreuzchen bezeichnet sind. Als Abscisse ist in dieser Kurve nicht der Druck B genommen, wie bei der Isotherme in Fig. 1 auf Seite 735, sondern der auf Millimeter umgerechnete Druck A.

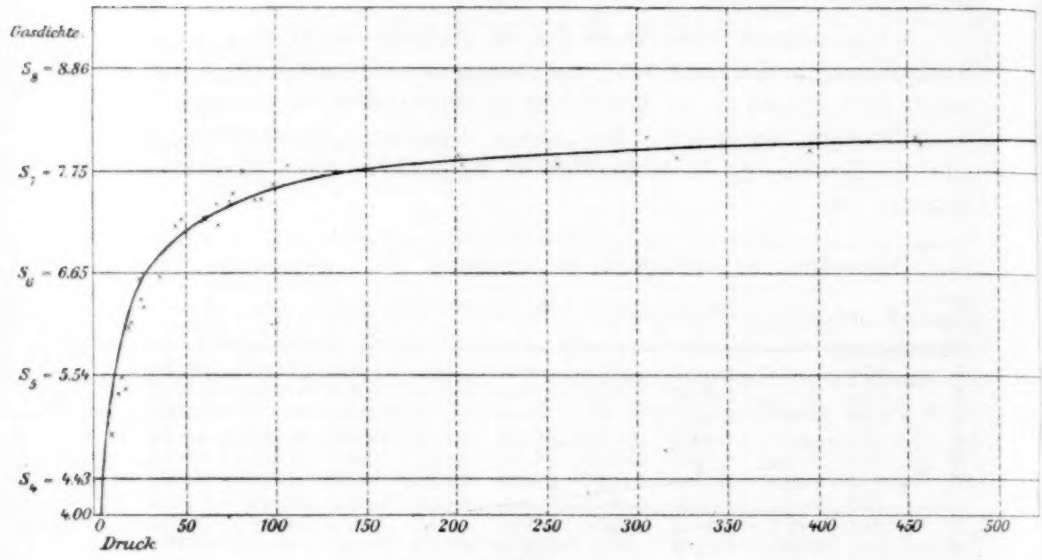


Fig. 2.

Der Vollständigkeit halber sollen auch für einige andere Reaktionen zwischen den Molekelgattungen S_8, S_6, S_4, S_2 die Gleichgewichtskonstanten, wie sie aus den obigen Werten von H, I, K folgen, angegeben werden. Es seien $\mathfrak{K}$, M, N die auf die Reaktionen:

$$S_8 = 4\,S_2, \qquad S_8 = S_6 + S_2, \qquad S_6 = 3\,S_2$$

bezüglichen Konstanten, so dass unter Beibehaltung der bisherigen Benennungen der Partialdrucke die Beziehungen:

$$\mathfrak{K} = \frac{p^4}{\Pi}, \qquad M = \frac{P \cdot p}{\Pi}, \qquad N = \frac{p^3}{P}$$

aus dem Massenwirkungsgesetz erhalten werden. Unter Berücksichtigung der Gleichungen (1), (2), (3):

$$\frac{\pi^2}{\Pi} = H, \qquad \frac{P^2}{\pi . \Pi} = I, \qquad \frac{p^2}{\pi} = K$$

hat man nun:

$$\frac{p^4}{\Pi} = \frac{\pi^2}{\Pi}\left(\frac{p^2}{\pi}\right)^2 = HK^2$$

$$\frac{P.p}{\Pi} = \left(\frac{\pi^2}{\Pi}\cdot\frac{P^2}{\Pi.\pi}\cdot\frac{p^2}{\pi}\right)^{1/2} = \sqrt{H.I.K}$$

$$\frac{p^3}{P} = \left[\frac{\pi^2}{\Pi}\cdot\left(\frac{p^2}{\pi}\right)^3\cdot\frac{\Pi.\pi}{P^2}\right]^{1/2} = \sqrt{\frac{HK^3}{I}}.$$

Auf diese Weise findet man für $\mathfrak{K}$, M, N die Werte[1]):

$$\mathfrak{K} = H.K^2 = 0{\cdot}0017.(0{\cdot}007)^2 = 10^{-7}.0{\cdot}8$$

$$M = \sqrt{H.I.K} = \sqrt{0{\cdot}0017.0{\cdot}625.0{\cdot}007} = 0{\cdot}0027$$

$$N = \sqrt{\frac{HK^3}{I}} = \sqrt{\frac{0{\cdot}0017.(0{\cdot}007)^3}{0{\cdot}625}} = 10^{-4}.0{\cdot}3.$$

Die obige Tabelle lässt erkennen, in welcher Weise die Partialdrucke von S_8, S_6, S_4, S_2 mit abnehmendem Gesamtdrucke variieren. Bei Versuch 30, wo der Gesamtdruck A gleich 453 mm ist, betragen diese Partialdrucke 77·8, 15·1, 4·7, 2·4% von A; bei Versuch 23 mit dem Gesamtdruck 201 sind diese Zahlen 71·6, 17·4, 6·8, 4·2%. In dem zwischen diesen beiden Versuchen liegenden Abschnitt fällt der Partialdruck der Molekeln S_8 von 77·8 auf 71·6%, verringert sich also nur um 6·2%. Rechnet man diese Zahlen auf die Massen um, so ergibt sich, dass bei Versuch 30 die Gewichte von S_8, S_6, S_4, S_2 gleich 84·5, 12·3, 2·5, 0·7% des Gesamtgewichts sind, während bei Versuch 23 diese Werte 80·3, 14·7, 3·8, 1·2% lauten. Bei dem Übergang von 453 zu 201 mm Gesamtdruck haben sich also nur 4·2% von der Masse S_8 neu zersetzt. Die in der vorstehenden Rechnung benutzte Hilfsgrösse ε,

[1]) Die Reaktionen $S_8 = S_6 + S_2$ und $S_6 = 3S_2$ legt Riecke bekanntlich seinen Betrachtungen in Abschnitt 2 der in der Einleitung citierten Abhandlung zu Grunde. Gegen die Rieckesche Rechnung lässt sich folgender Einwand erheben.

Statt der Partialdrucke Π, P, p kann man in die Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes $P.p = M.\Pi$ und $p^3 = NP$ die Partialdichten von S_8, S_6, S_2 einführen, die, wie in der Rieckeschen Rechnung, durch d, d_a und d_1 bezeichnet werden mögen (im vorhergehenden A, L, l genannt). Dann ist, wenn die Dichten auf Luft von 0° und 760 mm Druck bezogen werden, und man für die absolute Temperatur T beispielsweise 721° annimmt (vergl. die obige Gleichung (6)): $\Pi = \frac{1{\cdot}196}{4}\cdot d$, $P = \frac{1{\cdot}196}{3}\cdot d_a$ und $p = 1{\cdot}196.d_1$. Bezeichnet man durch Θ und Θ_a die Konstanten $\Theta = {}^3/_4\cdot\frac{M}{1{\cdot}196}$ und $\Theta_a = {}^1/_3\left(\frac{1}{1{\cdot}196}\right)^2\cdot N$, so lauten die Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes: $d_a.d_1 = \Theta.d$ und $d_1^3 = \Theta_a.d_a$.

Riecke stellt dagegen das Gleichungssystem:

$$d_a.d_4 = \Theta.d \quad \text{und} \quad d_1^3 = \Theta_a.d_a$$

auf und verbindet d_4 mit d_1 und d_a durch die Gleichung:

$$d_4 = d_1 + {}^1/_3 d_a \text{ (Seite 433 loc. cit.).}$$

In der ersten Rieckeschen Gleichung ist also d_a mit $d_1 + {}^1/_3 d_a$ multipliziert, während dieser Faktor gleich d_1 sein müsste.

von der vorausgesetzt wurde, dass sie bei Gesamtdrucken über 60 mm kleiner als $^1/_2$ sei, beträgt, wie sich aus der Tabelle berechnet, für die Drucke oberhalb 200 mm weniger als $^1/_7$, für die Drucke zwischen 60 und 200 mm weniger als $^1/_4$.

Man gewinnt eine gute Übersicht über den Fortschritt der Dissociation mit abnehmendem Drucke, wenn man die in der obigen Tabelle angegebenen absoluten Werte der Partialdrucke in Prozentzahlen des Gesamtdruckes umrechnet.

Es sind einige dieser Verhältniszahlen in der folgenden Tabelle angegeben worden.

Nummer des Versuchs	Gesamtdruck in mm	Partialdrucke in Prozenten			
		von S_8	von S_6	von S_4	von S_2
1	10·4	29·2	19·0	19·7	32·1
2	11·4	31·3	19·4	19·3	30·0
5	18·6	40·8	20·8	16·1	21·7
8	26·3	46·5	21·1	15·0	17·4
10	36·7	51·8	20·9	13·4	13·9
13	60·7	58·7	20·3	11·1	9·9
21	98·5	64·5	19·3	9·2	7·0
23	201·2	71·6	17·4	6·8	4·2
25	255·9	73·6	16·7	6·1	3·6
27	322·4	75·4	16·1	5·5	3·0
28	397·1	77·6	15·3	4·7	2·4
30	453·4	77·8	15·1	4·7	2·4

Die Molekelmengen S_8, S_6, S_4, S_2 verhalten sich zur Gesamtzahl der Molekeln wie ihre Partialdrucke zum Gesamtdruck. Man sieht, wie sich im Verhältnis zur Gesamtzahl der Molekeln die Molekelmengen S_8 bei abnehmendem Gesamtdrucke fortwährend verringern, während sich die Molekelmengen S_2 fortwährend vermehren.

Die Anzahl der Molekeln S_6 wächst langsam, bis der Gesamtdruck auf ungefähr 25 mm gefallen ist, nimmt dann aber ab.

Die Molekelzahl S_4 steigt in obiger Tabelle stetig von Versuch 30 bis Versuch 1, verhält sich also ähnlich wie S_2. Indessen ergibt sich, dass, wenn man die Rechnung auf geringere Drucke A ausdehnt, als sie in obigen Versuchen vorliegen, d. h. auf Gesamtdrucke unter 10 mm, die Molekelmenge S_4 nach einem bei $4^1/_2$ mm erreichten Maximalwert für noch geringere Drucke rasch wieder abnimmt.

Ein sehr anschauliches Bild dieser Verhältnisse gewinnt man, wenn man für jeden der Partialdrucke von S_8, S_6, S_4, S_2, dividiert durch den Gesamtdruck eine besondere Kurve zeichnet. Hierdurch werden die Zahlen der letzten Tabelle für beliebige Werte des Gesamtdrucks A, der wieder die Abscisse darstellt, ergänzt (Fig. 3).

Die Fig. 3 zeigt wie bei den höhern Drucken die Molekeln S_8, bei ganz geringen Drucken die Molekeln S_2 überwiegen. Das Fallen der S_8-Kurve und das Ansteigen der S_2-Kurve ist unterhalb 15 mm ein überaus schnelles. Auffallend geringe Unterschiede weisen die Ordinaten der S_6-Kurve auf, abgesehen von ihrem letzten Teile, wo, wie bei S_4, nach einem Maximalwerte ein rascher Fall eintritt. Aus den Schnittpunkten je zweier Kurven ersieht man den Gesamtdruck, für den die

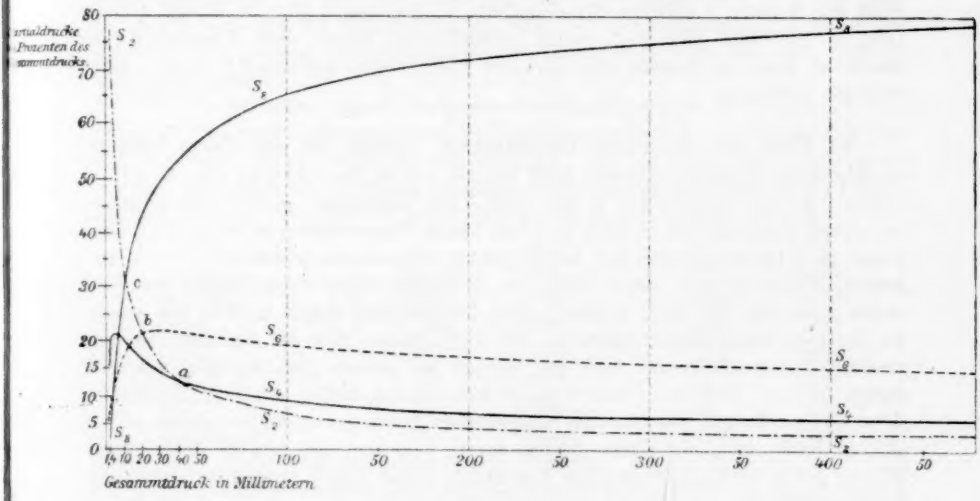


Fig. 3.

beiden Molekelmengen einander gleich werden. Die für die grössern Drucke geltende Reihenfolge, wo die leichtere Molekelgattung immer in geringerer Menge als die schwerere vorhanden ist, bleibt bis zu etwa 50 mm dieselbe. Dann übertreffen die Molekeln S_2 zunächst die Molekeln S_4 ($A = 41{\cdot}0$), hierauf die Molekeln S_6 ($A = 20{\cdot}1$), endlich bei 10·7 mm Druck auch die Molekeln S_8 (Punkte a, b, c der Figur).

Durch die von H. Biltz und mir angestellten Versuche und die vorstehende Rechnung darf also als erwiesen gelten, dass im Schwefelgase neben den Molekularstufen S_8 und S_2 die Molekularstufen S_6 und S_4 gleichzeitig vorhanden sind.

Für die Temperatur von 448° ist, indem die Werte der Gleichgewichtskonstanten aus den Versuchen berechnet werden konnten, der Vorgang der Dissociation in allen Stadien festgestellt worden.

Referate.

81. Über das Verhalten des Wasserstoffs und des Sauerstoffs in Gegenwart von Wasser, vorläufige Mitteilung von A. Marcacci (Rendic. Accad. Lincei 1902, I, 324—326). Der Verf. meint beobachtet zu haben, dass Wasserstoff und Sauerstoff, wenn sie längere Zeit hindurch über Wasser aufbewahrt werden, sich teilweise verbinden. *G. Bruni.*

82. Über die elektrische Leitfähigkeit, welche die aus einem Wasserstrahlgebläse herausströmende Luft besitzt von A. Pochettino und A. Sella (Rendic. Accad. Lincei 1902, I, 527—531). Ein Luftstrom, welcher abwechselnd von einem gewöhnlichen Gebläse und von einem Wasserstrahlgebläse erzeugt war, wurde über Calciumchlorid und Schwefelsäure vollkommen getrocknet, durch gepresste Watte filtriert, dann durch den Hohlraum eines cylindrischen Kondensators (Spannung 180 Volt) geleitet; seine Leitfähigkeit wurde endlich mit einem Exnerschen Elektrometer gemessen. Die Verff. finden, dass die von dem Wasserstrahlgebläse ausströmende Luft ein viermal so grosses Leitvermögen wie die andere besitzt. Über die Ursache dieser Erscheinung stellen die Verff. die Hypothese eines etwaigen Gehaltes des angewandten Leitungswassers an einem radioaktiven Stoffe auf; die Frage dürfte durch Versuche mit reinem destillierten Wasser gelöst werden können; ihre Ausführung bietet jedoch erhebliche praktische Schwierigkeiten. *G. Bruni.*

83. Über die heterogenen Gleichgewichte zwischen Mischkristallen isomorpher Salzhydrate von G. Bruni und W. Meyerhoffer (Rendic. Accad. Lincei 1902, I, 185—190). Aus der Phasenregel leiten die Verff. die verschiedenen Typen der Umwandlungskurven bei isomorphen Salzhydraten ab; insbesondere wird der einfachere Fall studiert, dass zwei Salze A und B je zwei Hydrate $A + xH_2O$, $B + xH_2O$, $A + yH_2O$, $B + yH_2O$, von denen die beiden höhern und die beiden niedern untereinander isomorph und in allen Verhältnissen mischbar sind. Solche Kurven können sowohl zwischen den Umwandlungstemperaturen der einzelnen Bestandteile liegen oder ein Maximum oder ein Minimum aufweisen. Aus einem Theorem von W. Gibbs wird ferner die Zusammensetzung beider Arten der in verschiedenen Punkten der Kurven im Gleichgewicht stehenden Mischkristalle abgeleitet. Zu gleichen Resultaten gelangte gleichzeitig und unabhängig R. Hollmann (Diese Zeitschr. **40**, 561, 577).

Endlich studieren die Verff. den Kristallisationsgang bei der Verdampfung einer gemischten gesättigten Lösung. *G. Bruni.*

84. Zur Theorie der elektrolytischen Dissociation in andern Lösungsmitteln als Wasser. III. Einfluss des Lösungsmittels auf die Überführungszahlen von G. Carrara (Memorie Accad. Lincei [5] **4**, 338—387). In seinen

umfangreichen Untersuchungen bestimmte der Verf. die Überführungszahlen der Ionen mehrerer Salze in methylalkoholischer Lösung. Als Messapparate wurden benutzt: ein solcher nach Loeb und Nernst, ein Membranenapparat nach Hittorf und eine neue vom Verf. ausgearbeitete Anordnung. Es wurde das Verhalten der methylalkoholischen Lösungen folgender Salze untersucht: Silbernitrat und -chlorat, Kupfernitrat, -chlorat, -chlorid, -acetat und -sulfat; Kadmiumnitrat, -chlorat, -chlorid, -jodid und -acetat; Lithiumnitrat, -chlorat, -chlorid und -acetat; endlich Tetraäthylammoniumjodid und Trimethylsulfinjodid. Was die Anordnungen betrifft, die der Verf. benutzte, um eine etwaige Störung in der Nähe der Elektroden gänzlich auszuschliessen, muss der vielen Einzelheiten wegen auf das Original verwiesen werden. Aus seinen Ergebnissen zieht der Verf. folgende Schlussfolgerungen:

1. Wie bekannt, nähern sich die Überführungszahlen der Anionen eines Salzes in wässrigen Lösungen einem bestimmten Grenzwerte mit wachsender Verdünnung, und zwar meistens mit abnehmenden, weniger häufig mit zunehmenden Werten. Die bisher mit methylalkoholischen Lösungen ausgeführten Versuche lassen nun ein gleiches Verhalten erkennen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Salze	v	n	v	n
$Cd(NO_3)_2$	21	0·433	44	0·430
$Cd(ClO_3)_2$	12·1	0·273	42·1	0·223
$CuCl_2$	5·3	0·642	16·1	0·628
$CdCl_2$	19	0·736	26·2	0·648
CdJ_2	9·4	1·409	41	1·211
LiJ	8	0·633	45	0·628
$N(C_2H_5)_4J$	21	0·764	38·5	0·731

wobei n die Überführungszahl des Anions bedeutet. Dieses Verhalten kann man durch die Annahme erklären, dass mit wachsender Konzentration in zunehmendem Betrage sich komplexe Ionen bilden, die allmählich in einfachere Ionen zerfallen. Eine derartige Hypothese darf nicht nur für ternäre Salze wie $CuCl_2$, sondern auch für binäre Elektrolyte angenommen werden; Lithiumchlorid gibt nach Verf. komplexe Ionen nach folgendem Schema: $Li_2Cl_2 \rightarrow LiCl_2' + Li^{\cdot}$.

2. Die Grenzwerte, welchem die Überführungszahlen der Ionen eines Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln sich nähern, sind nahezu gleich; dies geht aus der untenstehenden Tabelle deutlich hervor, die zugleich die numerischen Resultate sämtlicher vom Verf. ausgeführten Bestimmungen wiedergibt:

Kation	Anion		Wässrige Lösungen v	Wässrige Lösungen n	Methylalkohol. Lösungen v	Methylalkohol. Lösungen n
$Ag^{\cdot}$	NO_3'		100	0·528	107	0·489
			0·5	0·479	5·5	0·57
	ClO_3'	—	41	0·501	85	0·40
$Li^{\cdot}$	NO_3'	—	—	(0·72)	4·7	0·759
	ClO_3'		—	(0·70)	5·0	0·707
					7·1	0·719
	Cl'		100	0·63	—	(0·651)
			10	0·69	—	(0·631)
	J'		71·4	0·682	8	0·633
			27	0·702	45	0·628
	CH_3COO'	—	—	(0·510)	3·5	0·516

Kation	Anion	Wässrige Lösungen v	Wässrige Lösungen n	Methylalkohol. Lösungen v	Methylalkohol. Lösungen n
$Cu^{\cdot\cdot}$	$NO_3^{\cdot}$	—	(0·368)	9	0·375
					0·478
	$ClO_3^{\cdot}$	—	—	—	0·579
	$Cl^{\cdot}$	—	0·595	5·3	0·642
		—	—	16·4	0·618
	$CH_3 \cdot COO^{\cdot}$	—	—	57·5	0·568
	$SO_4^{\cdot\cdot}$	3·63	0·314		
		6·1	0·345	5·95	0·356
		12	0·360		
$Cd^{\cdot\cdot}$	$NO_3^{\cdot}$	—	—	21	0·492
		—	—	44	0·432
	$ClO_3^{\cdot}$	—	—	12·1	0·273
		—	—	42·1	0·223
	$Cl^{\cdot}$	0·5	0·745	19	0·736
		10	0·62	26·2	0·648
		100	0·57	39·4	0·609
	$J^{\cdot}$	0·5	1·21	9·4	1·409
		1	1·12	18·8	1·270
		100	0·56	41·2	1·211
	$CH_3COO^{\cdot}$	—	—	19·4	0·243
$N(C_2H_5)_4^{\cdot}$	$J^{\cdot}$	—	—	21	0·764
				38·5	0·731
$S(CH_3)_3$	$J^{\cdot}$	—	—	11	0·595.

Die Grenzwerte der Überführungszahlen werden in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Konzentrationen erreicht. *G. Bruni.*

---

85. Eine eigenartige Chromichloridkette. (Über das elektrochemische Gleichgewicht zwischen verschiedenen Oxydationsstufen) von A. Mazzucchelli (Gazz. chim. ital. 1901, II, 371—394). Der Verf. bringt eine vollständige kritische Besprechung der frühern Litteratur über das eigenartige Case-Skinner-Element: $Sn \mid CrCl_3 \mid Pt$, und entwickelt vorwiegend theoretische Betrachtungen, um sein Verhalten zu erklären, die im Auszug schwer wiederzugeben sind. *G Bruni.*

---

86. Über den Mechanismus der physikalischen Fällungen. Fällung von Antipyrin und Pyridin durch Ammoniumsulfat, Kaliumkarbonat und Natriumhyposulfit von L. Crismer (Mém. publ. par l'Acad. Belg. 58, 1898). Verf. beobachtete die Entmischungstemperaturen wässriger Lösungen mit wechselndem Gehalte an einem Salze und einem Nichtelektrolyten. Die als Index dienende Trübung tritt auch in Antipyrinlösungen ein, da die Kristallisation der ausgeschiedenen Tröpfchen ziemlich träge vor sich geht. Es fand sich trotz verschiedentlicher Modifikation des Verfahrens immer Konstanz des Produktes aus den beiden Konzentrationen und der absoluten Temperatur, und das Verhältnis des Lösungsvolums zur absoluten Temperatur blieb unabhängig von den Stoffmengen konstant.

Weiter ergaben die Experimente cet. par. die gleiche Wirkung bei beiden im Titel genannten Nichtelektrolyten, so dass also jedes Salz gleich konzentrierten Lösungen von Pyridin wie von Antipyrin gegenüber dasselbe Verhalten zeigt. Diejenigen molaren Konzentrationen der drei Salze, welche in bezüglich des Nichtelektrolyten gleichkonzentrierten Lösungen Trübung bewirkten, verhielten sich wie:

$$(NH_4)_2SO_4 : Na_2S_2O_3 : K_2CO_3 = 75 : 56 : 51.$$

Verf. vermisst eine Beziehung dieses Verhältnisses zum Molargewichte (man vgl. aus der einschlägigen Litteratur die inzwischen erschienene Arbeit von Rothmund **33**, 406 Ref.).

Jedes der ternären Gemische trübt sich bei zwei verschiedenen Temperaturen, deren Produkt konstant ist, die Mischbarkeitskurven weisen somit kritische Punkte auf, analog der bei binär zweiphasigen Systemen wohlbekannten Erscheinung.

Verf. bespricht dann die Resultate von J. Traube und Neuberg (**1**, 509) sowie die von C. Cailletet (Bull. soc. franç. phys. 1880, 27) bei der Kondensation von Luft-Kohlensäuregemischen erhaltenen Ergebnisse, die er beide in Übereinstimmung mit der oben angeführten Beziehung zwischen Temperatur und Konzentration, resp. Volumen findet.

Aus den experimentellen Details sei ausser dem Ergebnis, dass Antipyrin bei kryoskopischer Untersuchung in Wasser normales Molekulargewicht hat, (Gef.: 191 und 195, ber.: 188), noch die folgende kleine Tabelle der spezifischen Volume mitgeteilt, die an Ammoniumsulfatlösung vom spezifischen Gewicht 1·2422 bei 15° und K_2CO_3-Lösung vom spezifischen Gewicht 1·324 bei 15° bestimmt worden sind:

	5°	10°	15°	20°	30°	40°	45°
$(NH_4)_2SO_4$	0·80277	0·80390	0·80502	0·80616	0·80848	0·81074	0·81188
K_2CO_3	0·7526	0·7539	0·7553	0·7567	0·7593	0·7621	0·7628.

Wie man sieht, liegt eine lineare Temperaturfunktion vor. *K. Drucker.*

---

87. Über die Vorgänge bei der Umwandlung von Kaliumhypochloritlösungen von John Melville (Dissert. Leipzig. 1901). Die alte Reaktionsgleichung $3KClO \rightarrow 2KCl + KClO_3$ wird abermals als unzutreffend erwiesen. Man beobachtet keinen nach einer bestimmten Ordnung verlaufenden Vorgang, weil insbesondere bei hohem Gehalte an Hypochlorit und an OH' Sauerstoff entwickelt wird. Bei Ausschluss dieser Störung folgt die Reaktion der Gleichung zweiter Ordnung. OH'-Überschuss verzögert erheblich. Ferner wurde durch Leitfähigkeitsmessungen bei 0° und 25° gefunden, dass die Dissociation von $HClO$ und die Hydrolyse von $KClO$ nur klein sein können. *K. Drucker.*

---

88. Einige thermodynamisch abzuleitende Beziehungen zwischen den Grössen, die den physikalischen Zustand einer Lösung charakterisieren von N. Schiller (Arch. néerl. [2] **5**, 118—147. 1900). Das Volumen v_0 des reinen Lösungsmittels A grenze an das Volumen v der Lösung B von der numerischen Konzentration ζ, je nach der Stufe des betrachteten Kreisprozesses durch eine impermeable oder eine halbdurchlässige Wand von ihm getrennt. Auf A wirke pro Flächeneinheit der äussere Druck $\pi + p_0 \geq p_0$, auf B $\pi + p_0 + q'$, worin p_0 den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bedeutet; ist Gleichgewicht vorhanden,

so bedeutet q' den osmotischen Druck von B. Der isotherme und reversible Kreisprozess setzt sich aus folgenden Stufen zusammen.

1. Man führt auf osmotischem Wege die Menge dm aus v_0 nach v.

2. Nach Isolierung beider Flüssigkeiten reduziert man den Druck über B auf p, den Dampfdruck des Lösungsmittels über B.

3. Man verdampft die Menge dm des Lösungsmittels aus B.

4. Man bringt diese Menge von p auf p_0.

5. Man komprimiert B, bis der äussere Druck wieder den Wert $\pi + p_0 + q$ erreicht.

6. Die Menge dm des Dampfes, welche nach 4. bereits unter p_0 steht, wird komprimiert, bis sie ganz verflüssigt ist,

7. hierauf weiter, bis die Flüssigkeit das anfängliche spezifische Volumen von A erreicht hat. Damit ist der Anfangszustand wieder hergestellt.

Der Prozess unterscheidet sich, wie man sieht, von der klassischen Form im wesentlichen durch die Berücksichtigung der Kompressibilität des Lösungsmittels. Bei der Summierung aller Teilarbeiten kommt der Verf. unter Vernachlässigung der kleinen Grössen zweiter Ordnung zu der Endgleichung:

$$O = (p_0 + q - p)\,\sigma_0 + \frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}(p_0 + q - p) + p_0 s_0 . \ln \frac{p}{p_0}$$

mit folgender Bedeutung der Zeichen. q = osmotischer Druck in B, wenn diese unter dem Drucke p ihres Lösungsmitteldampfes steht, σ_0 = spezifisches Volumen von A unter dem Drucke p_0, $\varkappa_0$ = Elastizitätskoeffizient von A; s bedeutet das spezifische Volumen der bei 3. in Dampf verwandelten Lösungsmittelmenge dm.

Durch gewisse Modifikationen der Teilprozesse 2. 3. und 5. wird weiterhin eine Gleichung für den Fall abgeleitet, dass ausser dem osmotischen noch ein äusserer Druck π auf die Lösungsoberfläche wirkt, sie lautet:

$$O = (p_0 + q - \pi - p)\,\sigma_0 + \frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}(p_0 + q - \pi - p)^2 + p_0 \sigma_0 \ln \frac{p}{p_0}.$$

Endlich berechnet Verf. noch die Wärmemengen, die man bei dem betrachteten Kreisprozesse zuführen muss, um der Bedingung der Isothermanität zu genügen. *K. Drucker.*

---

89. Über die Methodik der klinischen Kryoskopie von Dr. Theodor Cohn (Sonderabdruck aus der Festschrift zur Feier des 60. Geburtstages von Max Jaffé). Die Abhandlung enthält eine für Mediziner bestimmte korrekte Darstellung der kryoskopischen Methodik, wie sie sich auf Grund der neuern theoretischen und praktischen Erfahrungen gestaltet hat. *K. Drucker.*

---

90. Kupfer und Sauerstoff von E. Heyn (Mitt. d. kgl. technischen Vers.-Anstalten 315—329. 1900). *Cu* löst Cu_2O im festen Zustande nicht und wird umgekehrt von festem Cu_2O wahrscheinlich so gut wie gar nicht aufgenommen. *Cu* schmilzt, nach Untersuchung mit dem Thermoelemente, wahrscheinlich bei 1103°, die eutektische Mischung von *Cu* und Cu_2O erstarrt bei 1084°, sie enthält 3·4% Cu_2O. Verf. berechnet die Raoultsche Depressionskonstante aus der bekannten Schmelzwärme ($w = 43{\cdot}3$) nach van't Hoff und findet eine damit berechnete Depression in Übereinstimmung mit der Beobachtung. Erstarrte inhomogen gewor-

dene Gemenge bestehen aus drei Gefügeelementen, je nach dem Gehalte aus Cu und eutektischem Gemenge oder diesem + Cu_2O (vergl. Richards, **42**, 617).

K. Drucker.

---

91. Über die durch Bewegung einer Flüssigkeit in einem versilberten Glasrohr hervorgerufene elektromotorische Kraft von Constantin Zakrzewski (Bull. Ac. de Cracovie 18, VI, 1900). Platinelektroden, welche sich an den Enden eines in horizontaler Lage zwei Gefässe A und B verbindenden, innen versilberten Glasrohrs von 15 cm Länge und einer lichten Weite von 0·2 mm befanden, zeigten elektrische Differenz, wenn von A nach B ein Strom von Wasser oder verdünnter Silberlösung gepresst wurde. Die elektromotorische Kraft wuchs proportional dem treibenden Drucke und verkleinerte sich erheblich bei Vergrösserung der Distanz zwischen Rohrende und Elektrode in B. H_2O und Lösung von Ag_2SO_4 oder $AgCH_3COO$ luden B stets positiv, $AgNO_3$ von einer gewissen Konzentration an. Benutzte man als eine Elektrode die Silberschicht im Rohr, so zeigte das Galvanometer ebenfalls einen Strom an, und zwar war die Differenz grösser zwischen der Schicht und B, als zwischen ihr und A.

Verf. erklärt alle diese Tatsachen auf Grund von Helmholtz' Theorie als Folgen des Zerreissens der elektrischen Doppelschicht zwischen Ag und Ag-Lösung; der Referent hat in der Abhandlung keinerlei Aufschluss darüber gefunden, ob der Verfasser an die Möglichkeit des Auftretens von Thermoströmen gedacht hat.

K. Drucker.

---

92. Brechungsindizes von Chlorcalciumlösungen von G. J. W. Bremer (Arch. néerl. [2] **5**, 202—213. 1900. Verf. hat die Brechungsindizes von $CaCl_2$ in wässriger Lösung für verschiedene Wellenlängen (H_α, D, H_β, H_γ) bei Zimmertemperatur bestimmt. Die gefundenen Zahlen erfüllen die Lorentz-Lorenzsche Formel und die von Walden (Wied. Ann. **38**, 107) aufgestellte Beziehung $\frac{n-n_0}{p}$ = konst., wo n den Index der Lösung, n_0 den des reinen Wassers und p den auf 100 g Lösung bezogenen Prozentgehalt an Salz bedeuten. *K. Drucker.*

---

93. Studien zur Kenntnis der Abhängigkeit der Viskosität der flüssigen Körper von der Temperatur und von ihrer chemischen Konstitution von Alexius Batschinski (Bull. d. Nat. de Moscou Nr. 1, 1901). Verf. prüft die Gültigkeit der von ihm aufgestellten Proportionalitätsbeziehung:

$$\eta \,.\, T^3 = \text{konst.}$$

zwischen dem Kubus der absoluten Temperatur und dem reziproken Werte des Viskositätskoeffizienten η an 120 meist organischen Flüssigkeiten und findet grösstenteils Übereinstimmung der Berechnung mit dem Versuche; eine Diskussion soll später gegeben werden.

K. Drucker.

---

94. Kryoskopische Untersuchungen in anorganischen Lösungsmitteln von St. Tołłoczko (Bull. Ac. de Cracovie 7. Jan. 1901). Im Anschluss an eine ältere Abhandlung (**30**, 705) hat Verf. die Depressionskonstanten von $SbCl_3$, $SbBr_3$, $AsBr_3$, $SnBr_4$ bestimmt. Die nachfolgende Tabelle, in der das Pluszeichen eine Erhöhung des Erstarrungspunktes andeutet, gibt Aufschluss über die bei den resp. höchsten und niedrigsten Konzentrationen gefundenen Werte der Konstanten E:

$SbCl_3$

Substanz	E	
KCl	286—	169
$HgCl_2$	213—	146
$AsCl_3$	177—	120
$AsBr_3$	266—	256
AsJ_3	625—	555
$SbBr_3$	125—	113
$BiCl_3$	+323—	+503
$SnCl_4$	108—	103
S	202—	123
J	188—	123

$SbBr_3$

Substanz	E	
$AsBr_3$	177—	169
AsJ_3	408—	309
$SbCl_3$	278—	263
$BiBr_3$	+ 278—	+290
$SnBr_4$	242—	205

$AsBr_3$

Substanz	E	
$AsCl_3$	247—	216
AsJ_3	209—	182
$SbBr_3$	+ 75—	+120
$SnBr_4$	205—	182

$SnBr_4$

Substanz	E
$C_2H_4Br_2$	308—266
C_6H_6	308—273
$(C_6H_5)_2CO$	312—284
$(C_6H_5)_2CH_2$	306—298
$SbCl_3$	619—561
$SbBr_3$	313—254?

Aus den gleichfalls vom Verf. bestimmten Schmelzwärmen, ($w = 13{\cdot}39$ g Kal. für $SbCl_3$, $w = 9{\cdot}73$ für $SbBr_3$), berechnet sich für $SbCl_3$ $E = 177$, für $SbBr_3$ $E = 274$, während für $SnBr_4$ $w = 7{\cdot}07$ g Kal., mithin $E = 259$ wird. Bei $BiCl_3$ in $SbCl_3$, $BiBr_3$ in $SbBr_3$, $SbBr_3$ in $AsBr_3$ dürfte sich eine feste Lösung ausscheiden. Bezüglich KCl und $HgCl_2$ in $SbCl_3$ ist der Verf. der Meinung, dass auf das Vorliegen von Dissociation geschlossen werden muss. *K. Drucker.*

---

95. Neue Untersuchungen über die Chromgerbung von J. Krutwig (Mitteilung vom fünften Kongress d. internat. Verb. d. Chem. d. Lederindustrie. Lüttich, Aug. 1901). Nach Procter erfolgt bei der Gerbung mit basischem Chromsulfat eine Aufnahme des basischen Salzbestandteiles in die Haut, während Körner annimmt, dass gerade das normale Salz resorbiert wird, der basische Teil also sich in der Lösung ansammelt. Verf. hat zur Entscheidung zwischen beiden Annahmen die zur Gerbung von kalkfreier Haut verwendeten Chromsulfatlösungen analysiert und gefunden, dass der ganze Komplex unverändert in die Haut übergeht. Es sind also abgesehen von kleinen, jedoch unsichern Abweichungen, die für Körners Annahme sprechen, beide Ansichten hinfällig, die frühern Resultate des Verf. dagegen (**37**, 224) bestätigt.

Der Verf. schliesst an die Mitteilung der Experimente noch eine theoretische Erörterung an, auf die nicht eingegangen zu werden braucht, da sie sich im wesentlichen mit den Ausführungen von Körner (Jahresber. d. deutsch. Gerberschule, Freiberg 1898—1899 und 1899—1900, vgl. **37**, 224) deckt. *K. Drucker.*

Berichtigung zum Autoren-Register für Bd. **42**, 729 (1902).

Zeile 21, resp. 23 soll es heissen: Smith, A. und E. Hall, resp. Smith, A. und W. B. Holmes.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

[illegible] Über [illegible] Reduktionen und [illegible] (Mit 11 [illegible])
D. Strömholm, Über [illegible]
G. Preuner, Die [illegible] im Text) [illegible]

Referate

Batschinski, A., Studien zur [illegible] von der Temperatur und von [illegible]
Bremer, G. J. W., [illegible]
Bruni, G., u. W. Meyerhoffer, [illegible]
Carrara, G., Zur Theorie [illegible] Wasser. III. [illegible]
Cohn, Th., Über die Methode [illegible]
Grismer, L., Über den [illegible]
Heyn, E., Kupfer und Sauerstoff [illegible]
Krutwig, J., Neue [illegible]
Marenzi, A., Über das Verhalten des [illegible] Wasser, vorläufige Mitteilung [illegible]
Mazzucchelli, A., Eine [illegible] gewicht zwischen [illegible]
Melville, J., Über die Vorgänge [illegible] 757
Pochettino, A., u. A. Sella, [illegible] Wasserstrahlgebläse [illegible]
Schiller, N., Einige [illegible] den physikalischen [illegible] 757
Tettnocke, St., [illegible]
Zakrzewski, C., Über die [illegible] hervorgerufene elektromotorische Kraft [illegible]

Berichtigung zum Autoren-Register für [illegible] [illegible]

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge [illegible] eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen [illegible] kosten. — Die Manuskripte [illegible] Blättern erbeten, Zeichnungen für [illegible] Figuren auf besondern [illegible]. Im [illegible] gemeinen Katalogisierung [illegible] wünschenswert, wenn am Ende [illegible] durch den Verfasser [illegible]

Im Interesse eines [illegible] sandten Arbeiten nicht [illegible] licht werden; Abhandlungen [illegible] solche, denen Abbildungen [illegible] der grössern Herstellungsfähigkeit [illegible]

Bücher und Abhandlungen [illegible] portofrei an die Herausgeber [illegible] anderweit gedruckten Abhandlungen [illegible] Chemie um gefällige [illegible] Referierens ersucht.

Die geschäftliche Redaktion [illegible]

Die Herausgeber:
Wilh. [illegible]
und
J. H. [illegible]

Bestellungen an den [illegible]
[illegible]

Im VERLAGE von WILHELM ENGELMANN in LEIPZIG

erscheinen

OSTWALD'S KLASSIKER
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN

begründet von

WILHELM OSTWALD

z. Zt. herausgegeben von

ARTHUR VON OETTINGEN.

In 8. Gebunden.

Der gewaltige Aufschwung, den die Naturwissenschaften in unserer Zeit erfahren haben, ist, wie allgemein anerkannt wird, nicht zum kleinsten Maße durch die Ausbildung und Verbreitung der Unterrichtsmittel, der Experimentalvorlesungen, Laboratorien, Lehrbücher usw., hervorgerufen worden. Während aber durch die vorhandenen Einrichtungen zwar die Kenntnis des gegenwärtigen Inhaltes der Wissenschaft auf das erfolgreichste vermittelt wird, haben hochstehende und weitblickende Männer wiederholt auf einen Mangel hinweisen müssen, der der gegenwärtigen wissenschaftlichen Ausbildung jüngerer Kräfte nur zu oft anhaftet. Dies ist das Fehlen des geschichtlichen Sinnes und der Mangel an Kenntnis jener grossen Arbeiten, auf denen das Gebäude der Wissenschaft ruht.

Es ist nicht zu verkennen, dass in der letzten Zeit eine Wandlung hierin eingetreten ist. Durch Veröffentlichung von Briefwechseln hervorragender Bahnbrecher in der Wissenschaft, durch Monographien über einzelne Forscher und Schriften über Einzelgebiete ist der Sinn für das Werden der naturwissenschaftlichen Erkenntnis angeregt und vertieft worden, und auch in den Unterricht dringt erfreulicher Weise mehr und mehr das Bestreben ein, den Lernenden den geschichtlichen Gang der Wissenschaft vor Augen zu führen. Diese erfreuliche Wandlung hat vor kurzem auch in der Gründung eines deutschen „Vereins für Geschichte der Medizin und Naturwissenschaften" und eines besondern Vereinsblattes ihren Ausdruck gefunden.

Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, die seit 1889 erscheinen, dürfen sich rühmen, ehrenvollen Antheil an dieser steigenden Entwicklung zu haben. Die grundlegenden Abhandlungen werden darin in wortgetreuem Abdruck oder in textgetreuer deutscher Übersetzung den Kreisen der Lehrenden und Lernenden zu billigem Preise und in handlicher Form zugänglich gemacht. Besser als abgeleitete Quellen es vermögen, führt das Studium der Originale in die Tiefe wissenschaftlichen Denkens und Schaffens. Die **Klassiker der exakten Wissenschaften** bieten ein das Eindringen in die Wissenschaft gleichzeitig belebendes und vertiefendes **Unterrichtsmittel** dar. Und sie sind zugleich ein **Forschungs-**

mittel von großer Bedeutung. Bald empfindet der Leser den hohen Wert einer musterhaften Darstellung, bald ist es die Forschungsmethode und die Ueberwindung der Schwierigkeiten theoretischer oder experimenteller Natur, die anregend und befruchtend wirkt. Denn die alten Forscher lassen mehr, als es heutzutage üblich ist, ihren Forschungs**weg** durchblicken. Und endlich ruhen in jenen grundlegenden Schriften nicht nur die Keime, die inzwischen aufgegangen sind und Früchte getragen haben, sondern es harrt in ihnen noch manches Samenkorn der Entwicklung, und dem in der Wissenschaft Arbeitenden und Forschenden sind sie eine unerschöpfliche Fundgrube von Anregungen und fördernden Gedanken. Die den Abhandlungen angeschlossenen **Anmerkungen** der Herausgeber enthalten meist weit mehr, als eine bloße Erläuterung des Textes; sie nehmen zu diesem kritisch Stellung, weisen auf Mängel oder Irrtümer darin hin und zeigen, wie diese und jene Frage oder Entdeckung später weiter entwickelt oder überholt worden ist. So bedeuten die Anmerkungen oft eine wesentliche Förderung des betreffenden Gebietes vom neuesten Standpunkte der Forschung aus. Mit besonderm Dank ist zu begrüßen, dass die bedeutendsten Fachgelehrten sich an der Herausgabe der „Klassiker" betheiligt haben.

Die **Klassiker der exakten Wissenschaften** umfassen ihrem Namen gemäß die rationellen Naturwissenschaften, von der Mathematik bis zur Physiologie, und enthalten Abhandlungen aus den Gebieten der Mathematik, Astronomie, Physik, Chemie (einschliesslich Krystallkunde), Botanik und Physiologie.

Die allgemeine Redaktion führt Prof. Dr. Arthur von Oettingen (Leipzig). Die Leitung der einzelnen Abtheilungen übernahmen: für Astronomie Prof. Dr. Bruns (Leipzig), für Mathematik Prof. Dr. Wangerin (Halle), für Krystallkunde Prof. Dr. Groth (München), für Pflanzenphysiologie Prof. Dr. W. Pfeffer (Leipzig).

Um den **Klassikern der exakten Wissenschaften** weiteste Verbreitung zu sichern, ist der Preis so niedrig als möglich festgesetzt worden.

Beim Bezug der **ganzen Sammlung** oder **aller Bändchen** der in nachfolgendem Verzeichniss getrennten **Einzelgebiete** tritt ausserdem in Zukunft noch folgende **Vergünstigung** ein. Es wird gewährt

bei Abnahme der ganzen Sammlung ein Nachlass von 20 v. H.,
bei Abnahme aller Bändchen einzelner Wissensgebiete ein Nachlass von 10 v. H..

Nach Abzug dieses Nachlasses würden kosten

die bisher erschienenen 138 Bändchen . . .	**M.**	**185.20**
die sämtlichen Bände aus dem Gebiete der		
Mathematik	**„**	**48.75**
Physik und Astronomie	**„**	**92.90**
Chemie und Krystallkunde	**„**	**39.25**
Botanik	**„**	**22.80**
Physiologie	**„**	**4.85**

Einzelne Bändchen sowohl, wie auch diese Gruppen zu ermässigtem Preise können durch alle Buchhandlungen bezogen werden. Ich bitte den beigefügten Bestellschein zu benutzen.

LEIPZIG, im Sommer 1903.

Wilhelm Engelmann
Verlagsbuchhandlung

Bis Mitte 1903 erschienen folgende Bändchen:

I. Mathematik.

Nr. 71. **Abel, N. H.,** Untersuchungen über die Rehie:

$$1+\frac{m}{1}x+\frac{m\cdot(m-1)}{1\cdot 2}\cdot x^2+\frac{m\cdot(m-1)\cdot(m-2)}{1\cdot 2\cdot 3}x^3+\ldots..$$

(1826). Herausgegeben von A. Wangerin. (46 S.) M. 1.—.

„ 111. — Abhandlung über eine besondere Klasse algebraisch auflösbarer Gleichungen. Herausgegeben von Alfred Loewy. (50 S.) M. —.90.

„ 46. Abhandlungen über Variations-Rechnung. I. Theil: Abhandlungen von **Joh. Bernoulli** (1696), **Jac. Bernuolli** (1697) und **Leonhard Euler** (1744). Herausgegeben von P. Stäckel. Mit 19 Figuren im Text. (144 S.) M. 2.—.

„ 47. — — II. Theil: Abhandlungen von **Lagrange** (1762, 1770), **Legendre** (1786) und **Jacobi** (1837). Herausgegeben von P. Stäckel. Mit 12 Figuren im Text (110 S.) M. 1.60.

„ 19. Über die Anziehung homogener Ellipsoide. Abhandlungen von **Laplace** (1782), **Ivory** (1809), **Gauss** (1813), **Chasles** (1838) und **Dirichlet** (1839). Herausgegeben von A. Wangerin. (118 S.) M. 2.—.

„ 107. **Bernoulli, Jakob,** Wahrscheinlichkeitsrechnung. (Ars conjectandi.) (1713.) Erster und zweiter Theil. Übersetzt und herausgegeben von R. Haussner. Mit 1 Figur im Text. (162 S.) M. 2.50.

„ 108. — — Dritter und vierter Theil mit dem Anhange: Brief an einen Freund über das Ballspiel (Jeu de Paume). Übersetzt und herausgegeben von R. Haussner. Mit 3 Figuren im Text, und in den Anmerkungen. (172 S.) M. 2.70.

„ 17. **Bravais, A.,** Abhandlungen über symmetrische Polyeder. (1849.) Übersetzt und in Gemeinschaft mit P. Groth herausgegeben von C. und E. Blasius. Mit 1 Tafel. (50 S.) M. 1.—.

„ 90. — Abhandlung über die Systeme von regelmässig auf einer Ebene oder im Raum vertheilten Punkten. (1848.) Übersetzt und herausgegeben von C. und E. Blasius. Mit 2 Tafeln. (142 S.) M. 2.—.

„ 112. **Cauchy, Augustin-Louis,** Abhandlung über bestimmte Integrale zwischen imaginären Grenzen. (1825). Herausgegeben von P. Stäckel. (80 S.) M. 1.25.

„ 91. **Dirichlet, G. Lejeune,** Untersuchungen über verschiedene Anwendungen der Infinitesimalanalysis auf die Zahlentheorie. (1839—1840.) Deutsch herausgegeben von R. Haussner. (128 S.) M. 2.—.

„ 116. — Die Darstellung ganz willkürlicher Functionen durch Sinus- und Cosinusreihen (1837) und **Philipp Ludwig Seidel,** Note über eine Eigenschaft der Reihen, welche discontinuirliche Functionen darstellen. (1847.) Herausgegeben von Heinrich Liebmann. (58 S.) M. 1.—.

„ 73. **Euler, Leonhard,** Zwei Abhandlungen über sphärische Trigonometrie. Grundzüge der sphärischen Trigonometrie und allgemeine sphärische Trigonometrie. (1753 und 1779.) Aus dem Französischen und Lateinischen übersetzt und herausgegeben von E. Hammer. Mit 6 Figuren im Text. (65 S.) M. 1.—.

„ 93. — Drei Abhandlungen über Kartenprojection. (1777.) Mit 9 Figuren im Text. Herausgegeben von A. Wangerin. (78 S.) M. 1.20.

„ 127. **Fourier, Jean Baptiste Joseph** Baron, Die Auflösung der bestimmten Gleichungen. (Analyse des équations déterminées. Paris 1831.) Übersetzt und herausgegeben von Alfred Loewy. Mit 18 Figuren im Text. (IV u. 262 S.) M. 4.—.

„ 5. **Gauss, C. F.,** Flächentheorie. (1827.) Deutsch herausgegeben von A. Wangerin. Zweite Auflage. (62 S.) M. —.80.

„ 14. — Die vier Beweise der Zerlegung ganzer algebraischer Functionen u.s.w. (1799—1849.) Herausgegeben von Eugen Netto. (81 S.) M. 1.50.

„ 122. — Sechs Beweise des Fundamentaltheorems über quadratische Reste. Herausgegeben von Eugen Netto. (111 S.) M. 1.80.

„ 67. **Göpel, A.,** Entwurf einer Theorie der Abel'schen Transcendenten erster Ordnung. (1847.) Herausgegeben von H. Weber. Aus dem Lateinischen übersetzt von A. Witting. (60 S.) M. 1.—.

„ 64. **Jacobi, C. G. J.,** Über die vierfach periodischen Functionen zweier Variabeln, auf die sich die Theorie der Abelschen Transcendenten stützt. (1834.) Herausgegeben von H. Weber. Aus dem Lateinischen übersetzt von A. Witting. (40 S.) M. —.70.

„ 77. — Über die Bildung und die Eigenschaften der Determinanten. (De formatione et proprietatibus Determinantium.) (1841.) Herausgegeben von P. Stäckel. (73 S.) M. 1.20.

„ 78. — Über die Functionaldeterminanten. (De determinantibus functionalibus.) (1841.) Herausgegeben von P. Stäckel. (72 S.) M. 1.20.

„ 103. **Lagrange, Joseph Louis,** Zusätze zu Eulers Elementen der Algebra. Unbestimmte Analysis. Aus dem Französischen übersetzt von A. J. von Oettingen, herausgegeben von H. Weber. (171 S.) M. 2.60.

„ 113. **Lagrange** (1772) und **Cauchy** (1819), Zwei Abhandlungen zur Theorie der partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung. Aus dem Französischen übersetzt und herausgegeben von Gerhard Kowalewski. (54 S.) M. 1.—.

Nr. 130. **Lobatschefskij, N. J.,** Pangeometrie. (Kasan 1856.) Übersetzt und herausgegeben von Heinrich Liebmann. Mit 30 Figuren im Text. (95 S.) M 1.70.

„ 117. **Monge, Gaspard,** Darstellende Geometrie (1798). Übersetzt und herausgegeben von Robert Haussner. Mit zahlreichen Figuren im Text und in den Anmerkungen. (217 S.) M. 4.—.

„ 129. **Pfaff, Johann Friedrich,** Allgemeine Methode, partielle Differentialgleichungen zu integriren. (1815.) Aus dem Lateinischen übersetzt und herausgegeben von Gerhard Kowalewski. (84 S.) M. 1.40.

„ 65. **Rosenhain, Georg,** Abhandlung über die Functionen zweier Variabler mit 4 Perioden, welche die Inversen sind der ultra-elliptischen Integrale erster Klasse. (1851.) Herausgegeben von H. Weber. Aus dem Französischen übersetzt von A. Witting. (94 S.) M. 1.50.

„ 60. **Steiner, Jacob,** Die geometrischen Constructionen, ausgeführt mittelst der geraden Linie und eines festen Kreises, als Lehrgegenstand auf höheren Unterrichtsanstalten und zur praktischen Benutzung. (1833.) Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Mit 25 Figuren im Text. (85 S.) M. 1.20.

„ 82. — Systematische Entwicklung der Abhängigkeit geometrischer Gestalten von einander, mit Berücksichtigung der Arbeiten alter und neuer Geometer über Porismen, Projections-Methoden, Geometrie der Lage, Transversalen, Dualität und Reciprocität etc. Erster Theil. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Mit 2 Tafeln und 14 Figuren im Text. (126 S.) M. 2.—.

„ 83. — — Zweiter Theil. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Mit 2 Tafeln und 2 Figuren im Text. (162 S.) M. 2.40.

„ 123. — Einige geometrische Betrachtungen. (1826.) Herausgegeben von Rudolf Sturm. Mit 46 Figuren im Text und in den Anmerkungen. (125 S.) M. 2.—.

II. Physik und Astronomie.

Nr. 106. **D'Alembert,** Abhandlung über Dynamik, in welcher die Gesetze des Gleichgewichtes und der Bewegung der Körper auf die kleinstmögliche Zahl zurückgeführt und in neuer Weise abgeleitet werden, und in der ein allgemeines Princip zur Auffindung der Bewegung mehrerer Körper, die in beliebiger Weise aufeinander wirken gegeben wird. (1743.) Übersetzt und herausgegeben von Arthur Korn. Mit 4 Tafeln. (210 S.) M. 3.60.

„ 132. **Andrews, Thomas,** Über die Continuität der gasförmigen und flüssigen Zustände der Materie und über den gasförmigen Zustand der Materie. (1869 und 1876.) Herausgegeben von Arthur J. von Oettingen und Kenji Tsuruta. Mit 12 Figuren im Text und in den Anmerkungen. (82 S.) M. 1.40.

„ 7. **Bessel, F. W.,** Länge des einfachen Secundenpendels. (1826.) Herausgegeben von H. Bruns. Mit 2 Tafeln. (171 S.) M. 3.—.

„ 56. **Blagden, Charles,** Die Gesetze der Überkaltung und Gefrierpunktserniedrigung. Zwei Abhandlungen. (1788.) Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (49 S.) M. —.80.

„ 37. **Carnot, S.,** Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers und die zur Entwickelung dieser Kraft geeigneten Maschinen. (1824.) Übersetzt und herausgegeben von W. Ostwald. Mit 5 Figuren im Text. (72 S.) M. 1.20.

„ 99. **Clausius, R.,** Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen. Herausgegeben von Max Planck. Mit 4 Figuren im Text. (55 S.) M. —.80.

„ 13. **Coulomb,** Vier Abhandlungen über die Elektricität und den Magnetismus. (1785—1786.) Übersetzt und herausgegeben von W. König. Mit 14 Figuren im Text. (88 S.) M. 1.80.

„ 57. **Fahrenheit, Réaumur, Celsius,** Abhandlungen über Thermometrie. (1724, 1730—1733, 1742.) Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Mit 17 Figuren im Text. (140 S.) M. 2.40.

„ 81. **Faraday, Michael,** Experimental-Untersuchungen über Elektricität. Herausg. von A. J. von Oettingen. I. und II. Reihe. (1832.) Mit 41 Figuren im Text. (96 S.) M. 1.50.

„ 86. — — III. bis V. Reihe. (1833.) Mit 15 Figuren im Text. (104 S.) M. 1.60.

„ 87. — — VI. bis VIII. Reihe. (1834.) Mit 48 Figuren im Text. (180 S.) M. 2.60.

„ 126. — — IX. bis XI. Reihe. (1835.) Mit 15 Figuren im Text. (104 S.) M. 1.80.

„ 128. — — XII. und XIII. Reihe. (1838.) Mit 29 Figuren im Text. (133 S.) M. 2.—.

„ 131. — — XIV. und XV. Reihe. (1838.) Mit 2 Figuren im Text. (48 S.) M. —.80.

„ 134. — — XVI. und XVII. Reihe. (1830.) Mit 18 Figuren im Text. (103 S.) M. 1.60.

„ 136. — — XVIII. und XIX. Reihe. (1843 u. 1846.) Mit 11 Figuren im Text. (56 S.) M. 1.20.

„ 109. **Felici, Riccardo,** Über die mathematische Theorie der elektrodynamischen Induction. Übersetzt von B. Dessau. Herausg. von E. Wiedemann. (121 S.) M. 1.80.

„ 11. **Galilei, Galileo,** Unterredungen und mathematische Demonstrationen über zwei neue Wissenszweige etc. (1638.) 1. Tag mit 13 und 2. Tag mit 26 Figuren im Text. Aus dem Italienischen übersetzt und herausgegeben von A. J. v. Oettingen. (142 S.) M. 3.—.

„ 24. — — 3. und 4. Tag mit 90 Figuren im Text. Aus dem Italienischen und Lateinischen übersetzt und herausgegeben von A. J. von Oettingen. (141 S.) M. 2.—.

Nr. 25. **Galilei, Galileo,** Anhang zum 3. und 4. Tag, 5. und 6. Tag mit 23 Figuren im Text. Aus dem Italienischen und Lateinischen übersetzt und herausgegeben von A. J. von Oettingen. (66 S.) M. 1.20.

„ 52. **Galvani, Aloisius,** Abhandlung über die Kräfte der Electricität bei der Muskelbewegung. (1791.) Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Mit 21 Figuren auf 4 Tafeln. (76 S.) M. 1.40.

„ 2. **Gauss, C. F.,** Allgemeine Lehrsätze in Beziehung auf die im verkehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernung wirkenden Anziehungs- und Abstossungs-Kräfte. (1840.) Herausgegeben von A. Wangerin. (60 S.) M. —.80.

„ 53. — Die Intensität der erdmagnetischen Kraft auf absolutes Maass zurückgeführt. In der Sitzung der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen am 15. December 1832 vorgelesen. Herausgegeben von E. Dorn. (62 S.) M. 1.—.

„ 135. — Allgemeine Grundlagen einer Theorie der Gestalt von Flüssigkeiten im Zustand des Gleichgewichts. (Commentations soc. reg. scient. Gott. rec. VII. 1830. Geschriebee 1829.) Übersetzt von Rudolf H. Weber (Heidelberg), herausgegeben von H. Weber (Strassburg). Mit 1 Figur im Text. (73 S.) M. 1.20.

„ 44. **Gay-Lussac, Dalton, Dulong** und **Petit, Rudberg, Magnus, Regnault,** Abhandlungen über das Ausdehnungsgesetz der Gase. (1802—1842.) Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 33 Figuren im Text. (212 S.) M. 3.—.

„ 61. **Green, George,** Ein Versuch, die mathematische Analysis auf die Theorien der Elektricität und des Magnetismus anzuwenden. (Veröffentlicht 1828 in Nottingham.) Herausgegeben von A. J. von Oettingen und A. Wangerin. (140 S.) M. 1.80.

„ 59. **Guericke, Otto von,** Neue „Magdeburgische" Versuche über den leeren Raum. (1672.) Aus dem Lateinischen übersetzt und mit Anmerkungen herausgegeben von Friedrich Dannemann. Mit 15 Textfiguren. (116 S.) M. 2.—.

„ 1. **Helmholtz, H.,** Über die Erhaltung der Kraft. (1847.) (60 S.) M. —.80.

„ 79. — Zwei hydrodynamische Abhandlungen. I. Über Wirbelbewegungen. (1858.) — II. Über discontinuirliche Flüssigkeitsbewegungen. (1868.) Herausgegeben von A. Wangerin. (80 S.) M. 1.20.

„ 80. — Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit offenen Enden. Herausgegeben von A. Wangerin. (132 S.) M. 2.—.

„ 124. — Abhandlungen zur Thermodynamik. Herausgegeb. von Max Planck. (84 S.) M. 1.40.

„ 21. **Hittorf, W.,** Über die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. (1853 bis 1859.) I. Theil. Mit 1 Tafel. Herausgegeben von W. Ostwald. (87 S.) M. 1.60.

„ 23. — — II. Theil. Mit 1 Tafel. Herausgegeben von W. Ostwald. (142 S.) M. 1.50.

„ 20. **Huyghens, Chr.,** Abhandlung über das Licht. (1678.) Herausgegeben von E. Lommel. Mit 57 Figuren im Text. (115 S.) M. 2.40.

„ 138. — Nachgelassene Abhandlungen: Über die Bewegungen der Körper durch den Stoss. Über die Centrifugalkraft. Herausgegeben von Felix Hausdorff. Mit 49 Figuren im Text. (79 S.) M. 1.40.

„ 12. **Kant, J.,** Allgemeine Naturgeschichte und Theorie des Himmels, oder Versuch von der Verfassung und dem mechanischen Ursprunge des ganzen Weltgebäudes, nach Newtonischen Grundsätzen abgehandelt. (1755.) Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Zweite Auflage. (158 S.) M. 2.40.

„ 100. **Kirchhoff, G.,** Abhandlungen über Emission und Absorption: 1. Über die Fraunhofer'schen Linien. (1859.) — 2. Über den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption von Licht und Wärme. (1859.) — 3. Über das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht. (1860—1862.) Herausgegeben von Max Planck. Mit dem Bildniss von G. Kirchhoff und 5 Figuren im Text. (41 S.) M. 1.—.

„ 101. — Abhandlungen über mechanische Wärmetheorie: 1. Über einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben. (1858.) — 2. Bemerkung über die Spannung des Wasserdampfes bei Temperaturen, die dem Eispunkte nahe sind. (1858.) — 3. Über die Spannung des Dampfes von Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure. Herausgegeben von Max Planck. (48 S.) M. —.75.

„ 55. **Lagrange** und **Gauss,** Abhandlungen über Kartenprojection. (1779 und 1822.) Herausgegeben von A. Wangerin. Mit 2 Figuren im Text. (102 S.) M. 1.60.

„ 133. **Lambert, J. H.,** Abhandlungen zur Bahnbestimmung der Cometen. Insigniores orbitae Cometarum proprietates (1761). Observations sur l'Orbite apparente des Comètes (1771). Auszüge aus den „Beiträgen zum Gebrauche der Mathematik" (1772). Deutsch herausgegeben und mit Anmerkungen versehen von J. Bauschinger. Mit 35 Figuren im Text. (149 S.) M. 3.40.

„ 31. — — Photometrie. (Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae.) (1760.) Deutsch herausgegeben von E. Anding. Erstes Heft: Theil I und II. Mit 35 Figuren im Text. (135 S.) M. 2.—.

„ 32. — — Zweites Heft: Theil III, IV und V. Mit 32 Figuren im Text. (112 S.) M. 1.60.

„ 33. — — Drittes Heft: Theil VI u. VII. — Anmerk. Mit 8 Fig. im Text. (172 S.) M. 2.50.

„ 54. — Anmerkungen und Zusätze zur Entwerfung der Land- und Himmelscharten. (1772.) Herausgegeben von A. Wangerin. Mit 21 Figuren im Text. (96 S.) M. 1.60.

„ 40. **Lavoisier, A. L.,** und **P. S. de Laplace,** Zwei Abhandlungen über die Wärme. (Aus den Jahren 1780 und 1784.) Herausgegeben von J. Rosenthal. Mit 13 Figuren im Text. (74 S.) M. 1.20.

Nr. 69. **Maxwell, James Clerk,** Über Faraday's Kraftlinien. (1855 und 1856.) Herausgegeben von L. Boltzmann. (130 S.) M. 2.—.
„ 102. — Über physikalische Kraftlinien. Herausgegeben von L. Boltzmann. Mit 12 Figuren im Text. (147 S.) M. 2.40.
„ 125. **Mayow, John,** Untersuchungen über den Salpeter und den salpetrigen Luftgeist, das Brennen und das Athmen. Herausgegeben von F. G. Donnan. Mit einem Bildniss Mayows und 6 Figuren im Text. (56 S.) M. 1.—.
„ 10. **Neumann, Franz,** Die mathematischen Gesetze der inducirten elektrischen Ströme. (1845.) Herausgegeben von C. Neumann. (96 S.) M. 1.50.
„ 36. — — Über ein allgemeines Princip der mathematischen Theorie inducirter elektrischer Ströme. (1847.) Herausgegeben von C. Neumann. Mit 10 Figuren im Text. (96 S.) M. 1.50.
„ 76. — Theorie der doppelten Strahlenbrechung, abgeleitet aus den Gleichungen der Mechanik. (1832.) Herausgegeben von A. Wangerin. (52 S.) M. —.80.
„ 96. **Newton, Isaac,** Optik oder Abhandlung über Spiegelungen, Brechungen, Beugungen und Farben des Lichts. (1704.) Übersetzt und herausgegeben von William Abendroth. I. Buch. Mit dem Bildniss von Sir Isaac Newton und 46 Figuren im Text. (132 S.) M. 2.40.
„ 97. — — II. und III. Buch. Mit 12 Figuren im Text. (156 S.) M. 2.40.
„ 63. **Oersted, Hans Christian,** und **Thomas Johann Seebeck,** Zur Entdeckung des Elektromagnetismus. (1820—1821.) Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Mit 30 Figuren im Text. (83 S.) M. 1.40.
„ 115. **Saussure, Horace Bénédicte de,** Versuch über die Hygrometrie. I. Heft. (1783.) Mit einer Tafel und Vignette. Herausg. von A. J. von Oettingen. (168 S.) M. 2.60.
„ 119. — — II. Heft. (1783.) Mit 2 Figuren im Text. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (170 S.) M. 2.40.
„ 70. **Seebeck, Th. J.,** Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. (1822—1823.) Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Mit 33 Figuren im Text. (120 S.) M. 2.—.
„ 114. **Volta, Alessandro,** Briefe über thierische Elektricität. (1792.) Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (162 S.) M. 2.50.
„ 118. — Untersuchungen über den Galvanismus. (1796—1800.) Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Mit einer Tafel. (99 S.) M. 1.60.

III. Chemie und Krystallkunde.

Nr. 8. **Avogadro, A.,** und **Ampère,** Grundlagen zur Molekulartheorie. (1811 und 1814.) Mit 3 Tafeln. Herausgegeben von W. Ostwald. (50 S.) M. 1.20.
„ 74. **Berthollet, Claude Louis,** Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft. (1801.) Herausgegeben von W. Ostwald. (113 S.) M. 1.80.
„ 35. **Berzelius, Jacob,** Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der unorganischen Natur mit einander verbunden sind. (1811—1812.) Herausgegeben von W. Ostwald. (218 S.) M. 3.—.
„ 27. **Bunsen, Robert,** Untersuchungen über die Kakodylreihe. (1837—1843.) Herausgegeben von Adolf von Baeyer. Mit 3 Figuren im Text. (148 S.) M. 1.80.
„ 34. — und **H. E. Roscoe,** Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) Erste Hälfte. Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 13 Figuren im Text. (96 S.) M. 1.50.
„ 38. — — Zweite Hälfte. (1855—1859.) Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 18 Figuren im Text. (107 S.) M. 1.60.
„ 30. **Cannizzaro, S.,** Abriss eines Lehrganges der theoretischen Chemie, vorgetragen an der kgl. Universität Genua. (1858.) Übersetzt von Arthur Miolati. Herausgegeben von Lothar Meyer. (61 S.) M. 1.—.
„ 3. **Dalton, J.,** und **W. H. Wollaston,** Abhandlungen zur Atomtheorie. (1803—1808.) Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 1 Tafel. (30 S.) M. —.50.
„ 45. **Davy, Humphry,** Electrochemische Untersuchungen. Vorgelesen in der königl. Societät zu London als Bakerian Lecture am 20. November 1806 und am 19. November 1807. Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 1 Tafel. (92 S.) M. 1.20.
„ 66. **Doebereiner, J. W.,** und **Max Pettenkofer,** Die Anfänge des natürlichen Systemes der chemischen Elemente. (1829 und 1850.) Nebst einer geschichtlichen Übersicht der Weiterentwickelung der Lehre von den Triaden der Elemente. Herausgegeben von Lothar Meyer. (34 S.) M. —.60.
„ 75. **Gadolin, Axel,** Abhandlung über die Herleitung aller krystallographischer Systeme mit ihren Unterabtheilungen aus einem einzigen Prinzipe. (Gelesen den 19. März 1867.) Deutsch herausgegeben von P. Groth. Mit 26 Figuren im Text und 3 Tafeln. (92 S.) M. 1.50.
„ 4. **Gay-Lussac, J. L.,** Über das Jod. (1814.) Herausg. von W. Ostwald. (52 S.) M. —.80.
„ 139. **Guldberg, C. M.,** Thermodynamische Abhandlungen über Molekulartheorie und chemische Gleichgewichte. (1867—1872.) Aus dem Norwegischen übersetzt und herausgegeben von R. Abegg. Mit 9 Figuren im Text. (85 S.) M. 1.50.
„ 104. — und **P. Waage,** Untersuchungen über die chemischen Affinitäten. Abhandlungen aus den Jahren 1864, 1867, 1879. Übersetzt und herausgegeben von R. Abegg. Mit 18 Tafeln. (182 S.) M. 3.—.

Nr. 137. **Horstmann, August,** Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge. Herausgegeben von I. H. van t'Hoff. Mit 4 Figuren im Text. (72 S.) M. 1.20.

„ 9. **Hess, G. H.,** Thermochemische Untersuchungen. (1839—1842.) Herausgegeben von W. Ostwald. (102 S.) M. 1.60.

„ 88. **Hessel, Joh. Friedr. Christian,** Krystallometrie, oder Krystallonomie und Krystallographie, auf eigenthümliche Weise und mit Zugrundelegung neuer allgemeiner Lehren der reinen Gestaltenkunde, sowie mit vollständiger Berücksichtigung der wichtigsten Arbeiten und Methoden anderer Krystallographen bearbeitet. (1830.) Erstes Bändchen. Mit 8 Tafeln. Herausgegeben von E. Hess. (192 S.) M. 3.—.

„ 89. — — Zweites Bändchen. Mit 3 Tafeln. Herausgegeben von E. Hess. (165 S.) M. 2.80.

„ 110. **Hoff, J. H. van 't,** Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand. (Der Kgl. Schwed. Akademie d. Wiss. vorgelegt am 14. Okt. 1885.) Übersetzt und herausgegeben von Georg Bredig. Mit 7 Figuren im Text. (106 S.) M. 1.60.

„ 42. **Humboldt, Alex. von,** und **J. L. Gay-Lussac,** Das Volumgesetz gasförmiger Verbindungen. Abhandlungen. Herausgegeben von W. Ostwald. (42 S.) M. —.60.

„ 72. **Kirchhoff, G.,** und **R. Bunsen,** Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. (1860.) Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 2 Tafeln und 7 Figuren im Text. (74 S.) M. 1.40.

„ 92. **Kolbe, H.,** Über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemässen Classification der organischen chemischen Körper. (1859.) Herausgegeben von Ernst von Meyer. (42 S.) M. —.70.

„ 26. **Liebig, Justus,** Über die Constitution der organischen Säuren. (1838.) Herausgegeben von Herm. Kopp. (86 S.) M. 1.40.

„ 68. **Meyer, Lothar,** und **D. Mendelejeff,** Abhandlungen über das natürliche System der chemischen Elemente. (1864—1869 und 1869—1871.) Herausgegeben von Karl Seubert. Mit 1 Tafel. (135 S.) M. 2.40.

„ 94. **Mitscherlich, Eilhard,** Über das Verhältniss zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform arseniksaurer und phosphorsaurer Salze. (Übersetzt aus dem Schwedischen.) Herausgegeben von P. Groth. Mit 35 Figuren im Text. (59 S.) M. 1.—.

„ 98. — Über das Benzin und die Verbindungen desselben. (1834.) Herausgegeben von J. Wislicenus. (39 S.) M. —.70.

„ 28. **Pasteur, L.,** Über die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen. (1860.) Übersetzt und herausgegeben von M. und A. Ladenburg. (36 S.) M. —.60.

„ 58. **Scheele, Carl Wilhelm,** Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer. (1777.) Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 5 Figuren im Text. (112 S.) M. 1.80.

„ 29. **Wilhelmy, Ludw.,** Über das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet. (1850.) Herausgegeben von W. Ostwald. (47 S.) M. —.80.

„ 22. **Woehler, F.,** und **J. Liebig,** Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure. 1832.) Herausgegeben von Herm. Kopp. Mit 1 Tafel. (43 S.) M. 1.—.

IV. Botanik.

Nr. 95. **Brücke, Ernst von,** Pflanzenphysiologische Abhandlungen. I. Bluten des Rebstockes. — II. Bewegungen der Mimosa pudica. — III. Elementarorganismen. — IV. Brennhaare von Urtica. (1844—1862.) Herausgegeben von A. Fischer. Mit 9 Figuren im Text. (86 S.) M. 1.40.

„ 105. **Camerarius, R. J.,** Über das Geschlecht der Pflanzen. (De sexu plantarum epistola.) (1694.) Übersetzt und herausgegeben von M. Möbius. Mit dem Bildniss von R. J. Camerarius. (78 S.) M. 1.50.

„ 62. **Knight, Thomas Andrew,** Sechs pflanzenphysiologische Abhandlungen. (1803—1812.) Übersetzt und herausgegeben von H. Ambronn. (63 S.) M. 1.—.

„ 41. **Kölreuter, D. Joseph Gottlieb,** Vorläufige Nachricht von einigen das Geschlecht der Pflanzen betreffenden Versuchen und Beobachtungen, nebst Fortsetzungen 1, 2 und 3. (1761—1766.) Herausgegeben von W. Pfeffer. (266 S.) M. 4.—.

„ 120. **Malpighi, Marcellus,** Die Anatomie der Pflanzen. I. und II. Theil. (1675 und 1679.) Bearbeitet von M. Möbius. Mit 50 Abbildungen. (163 S.) M. 3.—.

„ 121. **Mendel, Gregor,** Versuche über Pflanzenhybriden. Zwei Abhandlungen. (1865 und 1869.) Herausgegeben von Erich Tschermak. (62 S.) M. 1.—.

„ 39. **Pasteur, L.,** Die in der Atmosphäre vorhandenen organisirten Körperchen. Prüfung der Lehre von der Urzeugung. (1862.) Übersetzt von A. Wieler. Mit 2 Tafeln. (98 S.) M. 1.80.

„ 15. **Saussure, Théod. de,** Chemische Untersuchungen über die Vegetation. (1804.) 1. Hälfte. Mit 1 Tafel. Übersetzt von A. Wieler. (96 S.) M. 1.80.

„ 16. — — 2. Hälfte. Übersetzt von A. Wieler. (114 S.) M. 1.80.

Nr. 48. **Sprengel, Chr. Konr.,** Das entdeckte Geheimniss der Natur im Bau und in der Befruchtung der Blumen. (1793.) Herausgegeben von Paul Knuth. In vier Bändchen. 1. Bändchen. (184 S.) M. 2.—.
„ 49. — — 2. Bändchen. (172 S.) M. 2.—.
„ 50. — — 3. Bändchen. (180 S.) M. 2.—.
„ 51. — — 4. Bändchen. (7 S. und 25 Tafeln.) M. 2.—.

V. Physiologie.

Nr. 18. **Ludwig, C., E. Becher** und **C. Rahn,** Absonderung des Speichels. (1851) Herausgegeben von M. v. Frey. Mit 6 Figuren im Text. (44 S.) M. —.75.
„ 43. **Brücke, Ernst von,** Untersuchungen über den Farbenwechsel des afrikanischen Chamäleons. (1851 bis 1852.) Herausgegeben von M. v. Frey. Mit 1 Tafel. (64 S.) M. 1.20.
„ 6. **Weber, E. H.,** Über die Anwendung der Wellenlehre auf die Lehre vom Kreislaufe des Blutes etc. (1850.) Herausgegeben von M. v. Frey. Mit 1 Tafel. (46 S.) M. 1.—.
„ 84. **Wolff, Caspar Friedrich,** Theoria generationis. (1759.) Erster Theil. (Vorrede, Erklärung des Plans, Entwicklung der Pflanzen.) Übersetzt und herausgegeben von Paul Samassa. Mit 1 Tafel. (96 S.) M. 1.20.
„ 85. — — Zweiter Theil. (Entwicklung der Thiere. Allgemeines.) Übersetzt und herausgegeben von Paul Samassa. Mit 1 Tafel. (98 S.) M. 1.20.

Für die nächste Zeit ist die Herausgabe folgender Arbeiten in Aussicht genommen:

F. P. Ch. Dupin, Geometrische Entwicklungen.
J. L. Gay-Lussac, Blausäure.
Joseph Lionville, Elliptische Transcendenten.
Hermann Lotze, Über Leben und Lebenskraft.
Drei Bändchen mit Schriften von **Gaspard Monge.**
Louis Poinsot und **A. L. Cauchy,** Sternpolyeder.
Ernst Heinrich Weber, Die Lehre vom Tastsinn und Gemeingefühl.

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG.

Briefwechsel zwischen
J. Berzelius und F. Wöhler.

Im Auftrage der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen mit einem Commentar von **J. v. Braun**

herausgegeben

von

O. Wallach.

Zwei starke Bände. Mit den Bildnissen Berzelius' und Wöhlers. gr. 8. 1901. M. 40,—; in Halbfranz gebunden M. 46.—.

Aus den Urteilen:

„Wieder hat der Berichterstatter die angenehme Aufgabe, Nachricht von einem fundamentalen Werk zu geben, durch welches unsere Kenntnis der geschichtlichen Entwicklung der Chemie in einer ihrer bedeutungsvollsten Perioden bereichert wird. . . . . Unter den mehreren Gaben ähnlicher Art aus der gleichen Zeit ist der vorliegende Briefwechsel eine der wertvollsten. . . . . Alles dieses und noch viel mehr muss aber der Leser selbst in den beiden schön gedruckten Bänden aufsuchen. Es ist nur noch zu erwähnen, dass das Verständnis durch sorgfältige erklärende Anmerkungen sehr erleichtert worden ist. . . . . Die Wiedergabe der schwedisch geschriebenen Briefe von Berzelius in deutscher Sprache durch die Übersetzerin und den Herausgeber verdienen alles Lob. . . . . Hiermit dürfte genug gesagt sein, um jedem Chemiker, der ein persönliches Interesse an seiner Wissenschaft nimmt, das Studium dieser beiden Bände wärmstens ans Herz zu legen." **(Wilhelm Ostwald** in der Zeitschrift f. phys. Chemie 39, 391.)

„Das Erscheinen dieses Werkes ist schon seit längerer Zeit mit Spannung erwartet worden. . . . . Mit Recht erwartete man in der Veröffentlichung des gesamten umfangreichen Briefwechsels zwischen beiden ein Quellenwerk ersten Ranges für die Geschichte unserer Wissenschaft. Als ein solches erweist sich denn auch der nun erschienene, zwei starke Bände füllende Briefwechsel. . . . . Das Werk ist sehr schön ausgestattet. . . . . Einer besonderen Empfehlung bedarf ein derartiges Werk nicht; dasselbe wird auch ohne dieselbe seinen Weg in die Bibliotheken aller derer finden, welche sich für die Geschichte unserer Wissenschaft interessieren."

(Otto Witt in der Chemischen Industrie 1902, Nr. 4.)

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG.

Grundriss

einer

Geschichte der Naturwissenschaften

zugleich eine Einführung

in das

Studium der grundlegenden naturwissenschaftlichen Litteratur

von

Dr. Friedrich Dannemann.

Zweite, neu bearbeitete Auflage. gr. 8.

I. BAND: Erläuterte Abschnitte aus den Werken hervorragender Naturforscher aller Völker und Zeiten.

Mit 44 Abbildungen zum grössten Teil in Wiedergabe nach den Originalwerken und einer Spektraltafel.

1902. M. 8.—; in Leinen gebunden M. 9.—.

II. BAND: Die Entwicklung der Naturwissenschaften.

Mit 87 Abbildungen zum grössten Teil in Wiedergabe nach den Originalwerken, einem Bildnis Galileis und einer Spektraltafel.

1903. M. 10.—; in Leinen gebunden M. 11.—.

Die Bände sind einzeln käuflich.

Aus den Urteilen über Band I:

Das Werk enthält von Aristoteles bis auf Humboldt eine Reihe kürzerer und längerer Auszüge, in entsprechender Bearbeitung, welche dem Leser eine unmittelbare Anschauung von dem Werden der naturwissenschaftlichen Erkenntnis geben. Der Inhalt verteilt sich möglichst gleichmässig über das ganze Gebiet der beobachtenden Wissenschaften, von der Astronomie bis zur Zoologie und Botanik, und der Auswahl kann man das Zeugnis nicht versagen, dass sie sachgemäss und mit guter Ueberlegung getroffen ist. Nach dem Gesagten braucht nicht erst hervorgehoben zu werden, dass der Ref. das Studium dieses Buches allen dringend empfiehlt. Nicht nur dem Schüler, sondern zunächst wohl noch mehr dem Lehrer wird es eine Fülle von Anregung bringen. **(Wilhelm Ostwald.)**
Zeitschrift für physikal. Chemie 1896. XX. 3.

The choice of material is excellent and too much has been offered in no case, the collection is as admirable for what it omits as for what it includes. The chronological arrangement adopted is eminently sensible, and where translation has been necessary it has been clearly and smoothly done. Information of the kind presented should be a part of every one's education in this age of the world, and he who gains it gains an absorbing interest in seeing how the present generation has come by its heritage of the might, majesty, dominion and power of scientific knowledge. **(J. E. Trevor.)**
Journal of Physical Chemistry No. 3, 1896.

Aus den Urteilen über Band II:

In klarer, allgemein verständlicher Sprache wird die Geschichte der gesamten Naturwissenschaften von Aristoteles bis auf unsere Tage dem Leser vorgeführt. Die übersichtliche Form, die leichtfassliche, anregende Darstellung machen das Werk besonders für die höheren Klassen unserer Schulen geeignet; doch wird jeder, der sich für Naturwissenschaften interessiert, aus dem Buche viel Anregung und Belehrung schöpfen. Erhöht wird der Wert des Buches durch die getreue Wiedergabe zahlreicher Abbildungen aus den Originalwerken. **(P. R.)**
Naturwiss. Rundschau, XIV. Jhrg. No. 31. (1899.)

Der Verfasser zeigt sich auch in diesem Bande als Meister in der Klarlegung und geschickten Aneinanderreihung der für die Entwicklung der Naturwissenschaften bedeutungsvollsten Probleme. Seine Ausführungen stützen sich sehr häufig auf die betreffende Originalarbeit und werden durch der letzteren entnommene, charakteristische Figuren in überaus wirksamer Weise belebt. Die Fassung des Textes ist ungemein klar und bewährt sich besonders, wenn es gilt, das Verständnis schwieriger Kapitel zu ermöglichen. **(Glöser.)** Zeitschrift f. Realschulwesen. 24. Jahrg. Heft 4.

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG.

Geschichte
der physikalischen Experimentierkunst

von

Dr. E. Gerland und **Dr. F. Traumüller**

Professor a. d. Kgl. Bergakademie in Clausthal. — Professor am Nikolaigymnasium in Leipzig.

Mit 425 Abbildungen

zum grössten Teil in Wiedergabe nach den Originalwerken.

gr. 8. 1899. M. 14.—; in Halbfranz gebunden M. 17.—.

Aus den Urteilen:

Ein in hohem Masse geeignetes Mittel zur Belebung derartiger Studien haben uns die beiden Verfasser in dem vorliegenden gut geschriebenen und mit 425 Abbildungen nach den Originalen ausgestatteten Buche geschenkt, das die Geschichte der physikalischen Experimentierkunst bis etwa zum Beginn des gegenwärtigen Jahrhunderts behandelt. Von den technischen Hilfsmitteln der alten Ägypter bis zu den ersten Formen des Danielschen Elements sehen wir in stetiger Entwickelungsreihe die allmähliche Ausgestaltung des physikalischen Apparates an uns vorüberziehen und beobachten, dass nicht nur Bilder und Gebäude, sondern auch Apparate und Versuchsanordnungen ihren zeitlichen Stil haben, der sich mit der Änderung in der Auffassung der Zwecke gleichfalls ändert. Als auffallendstes Kennzeichen dieser Stilentwickelung erscheint der Verlust des Ornaments, das in den älteren Apparaten eine grosse Rolle spielt, bei den heutigen aber der reinen Zweckmässigkeitsform gewichen ist. Sollte das auch für andere Entwickelungen der Wissenschaft, wo noch heute das Ornament vorherrscht, vorbildlich sein?

In Bezug auf Einzelheiten hat der Berichterstatter nichts zu erinnern gefunden. Das Buch ist anregend und mit sichtlicher Liebe geschrieben. Für den Lehrer an der Universität und Schule bietet es eine unschätzbare Quelle von Anregungen im Unterricht und verdient schon aus diesem Grunde die weiteste Verbreitung. **(Wilhelm Ostwald.)**
Zeitschrift für physikal. Chemie, XXIX, 1.

Die frische und geistreiche Darstellung, die fast durchgängig auf eigenen Untersuchungen beruht, macht das Buch zu einer sehr genussreichen Lektüre. **(Graetz.)**
Allg. Zeitung, Beilage, 5. VI. 1900.

L'ouvrage auquel nous faisons allusion se distingue par la bonne ordonnance des matières et par un grand luxe de figures, reproductions fidèles comme nous avons pu nous en assurer de planches originales appartenant aux mémoires qui ont fait époque dans la science et dont plusieurs sont devenus aujourd'hui assez rares. — Suivant l'excellent usage des publications allemandes, les sources auxquelles ont puisé les auteurs y sont toujours fidèlement indiquées et le lecteur peut s'il le désire se reporter facilement à l'original. **(A. R.)**
Archives des Sciences phs. et nat., Juillet 1899.

The work is so full of interesting matter that it would be hopeless in a short review, to call attention to the tenth part of its contents. **(G. F. F. G.)**
Nature, No. 1566, 2. XI. 1899.

Das treffliche Buch darf weder in der Bibliothek einer mittleren oder höheren Lehranstalt, noch in der eines Experimentalphysikers fehlen.
Monatsh. f. Mathem. u. Physik, Nr. 1, 1900.

Bildnisse
hervorragender Chemiker und Physiker

in **Heliogravüre.** Format gr. 8. Je **M. 1.50.**

C. L. Berthollet.
J. Berzelius (Stahlstich).
Robert Bunsen.
Sadi Carnot.
R. Clausius.
G. Th. Fechner's Denkmal im Rosenthal zu Leipzig.
J. Willard Gibbs.
C. M. Guldberg und P. Waage.
H. v. Helmholtz im 40. Lebensjahr.
H. v. Helmholtz im Alter.
W. Hittorf.
J. H. van't Hoff.
Aug. Horstmann.
Herm. Kopp.
Hans Landolt.
Ernst Mach.
Franç.-Mar. Raoult.
Jerem. Benj. Richter.
Carl Wilh. Scheele.
F. Wöhler.

Bei Bezug der ganzen Reihe tritt eine Ermäßigung des Preises auf M. 1.20 für jedes Bild ein.

Durch die Buchhandlung von .....

bestelle ich

aus dem Verlage von **Wilhelm Engelmann** in **Leipzig:**

Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften

..... Nr. .....

..... Nr. .....

..... Nr. .....

..... ___ **Sämtliche** Bände mit einem Nachlass von 20 v. H.

..... ___ Die Bände aus dem Gebiete der Mathematik

..... ___ „ „ „ „ „ „ Physik usw.

..... ___ „ „ „ „ „ „ Chemie usw.

..... ___ „ „ „ „ „ „ Botanik

..... ___ „ „ „ „ „ „ Physiologie

} mit einem Nachlass von 10 v. H.

..... Briefwechsel zwischen Berzelius und Wöhler.
2 Bde. geh. M. 40.—.

..... ___ In Halbfranz geb. M. 46.—.

..... Dannemann, Grundriss. 2. Aufl., Bd. I, geh. M. 8.—.

..... ___ Bd. I, in Leinen geb. M. 9.—.

..... ___ Bd. II, geh. M. 10.—.

..... ___ Bd. II, in Leinen geb. M. 11.—.

..... Gerland und Traumüller, Geschichte der physik. Experimentierkunst. Geh. M. 14.—.

..... ___ In Halbfranz geb. M. 17.—.

..... Bildnis von .....
..... je M. 1.50.

..... ___ Vollständige Reihe der Chemiker- und Physiker-Bildnisse je M. 1.20.

Ort und Tag:

Name und Wohnort: